



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

RODRIGO HENRIQUE GERALDO

**AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO CONTENDO
LODO DE ETA E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

CAMPINAS
2016

RODRIGO HENRIQUE GERALDO

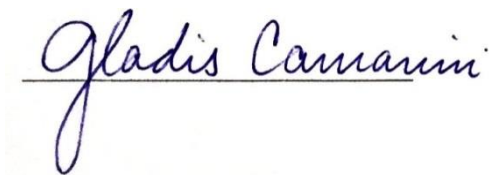
**AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO CONTENDO
LODO DE ETA E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Gladis Camarini

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO RODRIGO HENRIQUE GERALDO E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. GLADIS CAMARINI.

ASSINATURA DA ORIENTADORA

A handwritten signature in blue ink that reads "Gladis Camarini". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 130951/2014-5

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da
Área de Engenharia e Arquitetura Elizangela
Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

G311a Geraldo, Rodrigo Henrique, 1989-
Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz / Rodrigo Henrique Geraldo. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Gladis Camarini.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Construção civil. 2. Resíduos. 3. Gerenciamento de resíduo. 4. Lodo. 5. Sustentabilidade. I. Camarini, Gladis, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Alkali-activated binder containing WTP sludge and rice husk ash

Palavras-chave em inglês:

Construction

Waste management

Sludge

Sustainability

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Gladis Camarini [Orientador]

Adriano Luiz Tonetti

Antonio Ludovico Beraldo

Data de defesa: 15-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

**AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO CONTENDO LODO DE
ETA E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Rodrigo Henrique Geraldo

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

Profa. Dra. Gladis Camarini
Presidente e Orientadora/FEC/UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti
FEC/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Ludovico Beraldo
FEAGRI/UNICAMP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 15 de fevereiro de 2016.

À minha mãe Loiri, a meu pai Evaildo, e a
meu irmão Renan, dedico este trabalho.

Agradecimentos

A Deus por cada instante de vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro concedido a esta pesquisa.

À professora Dra. Gladis Camarini, pelos inúmeros aprendizados proporcionados, por cada uma das oportunidades que gentilmente me proporcionou e por uma orientação excepcional.

Ao professor Dr. Ricardo de Lima Isaac, pelo acolhimento inicial.

À minha família que incessantemente me apoiou e acreditou em meu trabalho.

Aos técnicos do LARES: Marçal, Luciano, Marcelo, Ademir e Rodolfo, pelo grande auxílio, ótima convivência e contribuição significativa ao trabalho.

Aos amigos do laboratório: Lucas, Jaqueline, Elisa, Maria Clara, Maria Emília, Marcela, Evelyn, Daiane, Conrado, Carol, Rodrigo, Alex, Aline, Natália, Felipe, Marcelo, Milena, Sinara, Janaína, Sofia, Valdir, Túlio, Rafael e Sara.

À Camila Siqueira Silva, a Vitor Hugo Zechinatti e a Luiz Flávio Reis Fernandes, pela amizade sempre presente e pela contribuição valiosa nesta dissertação.

Aos demais amigos que a vida carinhosamente me apresentou e que estiveram sempre prontos a me ajudar de alguma forma no período deste grande desafio.

À professora Claudiane M. Ouellet-Plamondon, pela troca preciosa de conhecimentos.

Aos demais colegas mestrandos e doutorandos da FEC, pela convivência e amizade.

Aos técnicos do LABSAN, Fernando Candello, Daniel Bueno e Thiago Neves, pelo inestimável auxílio prestado em inúmeras situações.

À FAEPEX-UNICAMP e ao PROAP-UNICAMP, pelo suporte financeiro adicional em algumas circunstâncias.

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes, pela disponibilização da CCA e pelos diversos ensinamentos no decorrer do mestrado.

Ao coordenador Sidnei Lima Siqueira em nome da SANASA, pela disponibilização do lodo de ETA.

Aos técnicos da maquetaria Sebastião e Haroldo, pelo auxílio em vários momentos.

Às empresas Metacaulim do Brasil e Silcca Nobre, pela doação de material para esta pesquisa.

Ao professor Dr. Miguel Angel Isaac Toledo Del Pino, pelo auxílio com a estatística.

RESUMO

O aglomerante álcali-ativado surge como uma opção ao cimento Portland, um produto com emprego intensivo na construção civil em cuja produção demanda-se grande quantidade de energia, além da emissão significativa de dióxido de carbono, um gás de efeito estufa. A possibilidade de se utilizar resíduos aluminossilicatos na produção do aglomerante álcali-ativado abre a alternativa da incorporação de lodo gerado nos processos de tratamento de água, um resíduo com geração crescente e que no Brasil, usualmente, não tem uma destinação final ambientalmente adequada. O presente trabalho avaliou a substituição parcial de metacaulim por lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) na produção de argamassas feitas a partir de aglomerante ativado com NaOH e curado em temperatura ambiente, sendo estudados diferentes teores de substituição (0%, 15%, 30% e 60%). No trabalho também foi utilizada a cinza de casca de arroz (CCA), gerada por meio da queima da casca de arroz, a qual passou por um processo prévio que teve como objetivo dissolver a sílica presente neste resíduo, proporcionando um silicato de sódio alternativo ao comercial. Os resultados mostraram que a incorporação de lodo de ETA retarda o tempo de pega do produto feito com o aglomerante e diminui a sua consistência, além de implicar aumento de porosidade e diminuição das resistências à tração na flexão e à compressão, quando comparadas às amostras de referência. Contudo, argamassas contendo 15% de lodo de ETA apresentaram resistência média à compressão da ordem de 25 MPa aos 28 dias, um valor aceitável para a produção de componentes para a construção civil, ainda mais considerando a incorporação de resíduos e as ausências de silicato de sódio comercial, de temperaturas elevadas de cura e, principalmente, de cimento Portland. As argamassas álcali-ativadas demonstraram pouca eflorescência após a imersão parcial em água destilada, indicando equilíbrio nas relações molares empregadas. Deste modo, por meio da análise dos resultados, o trabalho evidenciou que o emprego de lodo de ETA como substituto parcial ao metacaulim na produção de aglomerante álcali-ativado pode ser uma alternativa para este resíduo do ponto de vista da qualidade técnica requerida.

Palavras-chave: geopolímero; incorporação de resíduos; aglomerante alternativo

ABSTRACT

Alkali-activated binder emerges as an alternative to the Portland cement, a product with intensive use in civil construction, which demands a large amount of energy to the production, in addition to a significant emission of carbon dioxide, a greenhouse gas. The possibility of employing aluminosilicate wastes in the production of alkali-activated binder turns feasible the possibility of the water treatment plant (WTP) sludge incorporation, an increasing generation residue that in Brazil, usually, it does not have an environmentally proper final destination. The present work evaluated the partial replacement of metakaolin by WTP sludge in the production of mortars made from binder activated with NaOH and cured at room temperature; different replacement contents were studied (0%, 15%, 30% e 60%). In the work it was also utilized the rice husk ash (RHA), generated through the burning of rice husk, which passed by a previous process with the aim of dissolving the silica present in this residue, providing a sodium silicate alternative to the commercial one. The results showed that the WTP sludge incorporation delays the setting time from the product made with the binder and decreases its consistency, besides to imply increase in porosity and reduction in flexural and compressive strength when compared with reference samples. Nevertheless, mortars containing 15% of WTP sludge presented a medium compressive strength in order of 25 MPa at 28 days, an acceptable value for building components production for the civil construction, further considering the wastes incorporation and the absences of commercial sodium silicate, as well as elevated temperatures of cure and, principally, of Portland cement. Alkali-activated mortars demonstrated low efflorescence after partial immersion in distilled water, indicating equilibrium in the molar ratios employed. Thus, through the analysis of the results, the work showed that the use of WTP sludge as a partial substitute of metakaolin in the production of alkali-activated binder can be an alternative to this waste from the technical required point of view.

Keywords: geopolymer; wastes incorporation; alternative binder

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Nomenclatura dos geopolímeros.....	23
Figura 3.2 – Etapas da geopolimerização.....	25
Figura 3.3 – Eflorescência em argamassa álcali-ativada curada em temperatura ambiente (A); e comparação visual de um mesmo material álcali-ativado após (B) e antes (C) do desencadeamento de eflorescência.	36
Figura 3.4 – Distribuição das pesquisas elencadas no Quadro 3.2 nas regiões do país, considerando o primeiro autor do trabalho.....	44
Figura 3.5 – Diagrama das composições SiO ₂ , CaO e Al ₂ O ₃ do metacaulim e outros materiais cimentícios suplementares.....	49
Figura 3.6 – Fluxograma com as etapas de produção do metacaulim.....	50
Figura 3.7 – Algumas das utilizações da casca de arroz.	54
Figura 3.8 – Esquema com as etapas de uma ETA do tipo convencional.....	56
Figura 4.1 – Material com sua respectiva função principal nas misturas.....	62
Figura 4.2 – Curva granulométrica do metacaulim.	63
Figura 4.3 – Curva granulométrica da CCA.....	65
Figura 4.4 – Bacia hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ).....	66
Figura 4.5 – Etapas da estação de tratamento de lodo da ETA.	67
Figura 4.6 – Curva granulométrica do lodo de ETA.	67
Figura 4.7 – Curva granulométrica da areia.	69
Figura 4.8 – Síntese das atividades iniciais desenvolvidas em laboratório.....	70
Figura 4.9 – Etapas da metodologia adotada na pesquisa experimental.	71
Figura 4.10 – Etapa de dissolução da sílica presente na CCA.	74
Figura 4.11 – Furadeira e haste utilizadas no preparo da mistura (A), detalhe do modelo da haste (B) e mistura sendo feita com o auxílio do aparato (C).	76
Figura 4.12 – Aparelho de Vicat.	78
Figura 4.13 – Procedimento de ensaio na <i>flow table</i> (A) e medição do espalhamento na mesa (B).....	78
Figura 4.14 – Ensaio de resistência à tração na flexão.....	79
Figura 4.15 – Ensaio de resistência à compressão.....	80
Figura 4.16 – Procedimento realizado para o ensaio de permeabilidade ao ar.	81
Figura 4.17 – Procedimento de ensaio de absorção de água por capilaridade.	82
Figura 4.18 – Equipamento para deposição de ouro.	84

Figura 4.19 – Equipamento para MEV.....	84
Figura 4.20 – Esquema ilustrativo do ensaio de eflorescência.....	85
Figura 5.1 – Porcentagem de sílica dissolvida em função do tempo.....	87
Figura 5.2 – Resistência à tração na flexão de argamassas álcali-ativadas, ao longo de diferentes idades, com diferentes tempos de dissolução de sílica da CCA.	89
Figura 5.3 – Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas, ao longo de diferentes idades, com diferentes tempos dissolução de sílica da CCA.....	89
Figura 5.4 – Tempo de pega das pastas álcali-ativadas.	92
Figura 5.5 – Consistência das argamassas álcali-ativadas.....	93
Figura 5.6 – Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas.....	94
Figura 5.7 – Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas.	96
Figura 5.8 – Permeabilidade ao ar das argamassas álcali-ativadas.	99
Figura 5.9 – Absorção de água por capilaridade das argamassas álcali-ativadas.....	99
Figura 5.10 – Altura de ascensão da água (traçado pontilhado) nos corpos de prova após 24 h sob imersão parcial em água.....	101
Figura 5.11 – Microestrutura das amostras R e L60 por MEV.	102
Figura 5.12 – Amostras de traço R.	104
Figura 5.13 – Amostras de traço L15.	104
Figura 5.14 – Amostras de traço L30.	104
Figura 5.15 – Amostras de traço L60.	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Exemplos de relações molares utilizadas por diferentes autores na produção de geopolímeros.	30
Quadro 3.2 – Materiais utilizados e objetivo principal de diferentes pesquisas feitas por pesquisadores brasileiros na última década sobre geopolímeros.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Mudanças estruturais na argila em função das temperaturas de calcinação.....	51
Tabela 4.1 – Características físicas do metacaulim.....	62
Tabela 4.2 – Composição química dos materiais por FRX.	64
Tabela 4.3 – Características físicas da CCA.....	65
Tabela 4.4 – Características físicas do lodo de ETA.....	67
Tabela 4.5 – Resultados de coliformes totais e <i>E. coli</i> do lodo de ETA.	68
Tabela 4.6 – Características físicas da areia.	69
Tabela 4.7 – Relações molares utilizadas nas misturas.	72
Tabela 4.8 – Misturas experimentais.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CCA – Cinza de Casca de Arroz

DMC – Dimensão Máxima Característica

E. coli – *Escherichia coli*

ETA – Estação de Tratamento de Água

FCC – *Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue*

FEC – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

FRX – Fluorescência de Raios X

h – hora(s)

LABSAN – Laboratório de Saneamento

LARES – Laboratório de Aglomerantes e Resíduos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

min – minuto(s)

NMP – Número Mais Provável

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Justificativas.....	17
1.2	Estrutura do trabalho.....	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Aglomerante álcali-ativado ou geopolímero.....	21
3.2	Geopolimerização	24
3.3	Ativadores alcalinos e fontes de aluminossilicatos.....	26
3.3.1	Ativadores alcalinos	26
3.3.2	Fontes de aluminossilicatos	28
3.4	Parâmetros intervenientes na síntese dos geopolímeros	29
3.4.1	Relações entre os constituintes	29
3.4.2	Influência de compostos de cálcio.....	32
3.4.3	Condições de cura.....	34
3.5	Pesquisas no cenário brasileiro	37
3.6	Metacaulim	49
3.7	Cinza de casca de arroz (CCA).....	53
3.8	Lodo de estação de tratamento de água (ETA).....	55
3.8.1	Geração e caracterização	57
3.8.2	Tratamento, desaguamento e destinação final	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1	Materiais	61
4.1.1	Hidróxido de sódio	61
4.1.2	Água	62
4.1.3	Metacaulim	62
4.1.4	Cinza de casca de arroz (CCA).....	64
4.1.5	Lodo de ETA	65
4.1.6	Areia	68
4.2	Definição do processo de obtenção do aglomerante.....	69

4.3	Programa experimental	71
4.3.1	Relações molares	72
4.3.2	Dissolução da CCA	73
4.3.3	Misturas experimentais.....	75
4.3.4	Cura	77
4.4	Métodos de ensaio	77
4.4.1	Estado fresco.....	77
4.4.1.1	Tempo de Pega	77
4.4.1.2	Consistência	78
4.4.2	Estado endurecido.....	79
4.4.2.1	Resistência à tração na flexão	79
4.4.2.2	Resistência à compressão	80
4.4.2.3	Permeabilidade ao ar	81
4.4.2.4	Absorção de água por capilaridade	82
4.4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
4.4.2.6	Avaliação do desenvolvimento de eflorescência nas amostras.....	84
4.5	Tratamento estatístico	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1	Definição das condições de dissolução da sílica da CCA.....	87
5.2	Aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA.....	91
5.2.1	Tempo de pega.....	91
5.2.2	Consistência.....	93
5.2.3	Resistência à tração na flexão.....	94
5.2.4	Resistência à compressão	95
5.2.5	Permeabilidade ao ar	98
5.2.6	Absorção de água por capilaridade.....	99
5.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	102
5.2.8	Avaliação do desenvolvimento de eflorescência.....	103
6	CONCLUSÕES	106
6.1	Recomendações para trabalhos futuros.....	107
	REFERÊNCIAS	108
	APÊNDICES	121

1 INTRODUÇÃO

As atividades de construção civil enfrentam uma crescente pressão tecnológica e comercial no sentido de diminuir as emissões de gases de efeito estufa e de outros poluentes ambientais em seus processos e produtos, concomitantemente com o aumento da durabilidade e da qualidade técnica do material produzido (PROVIS, 2014).

O cimento é a peça central da indústria de construção moderna, já que é essencial na aplicação como aglomerante nos concretos e argamassas (MELLADO et al., 2014). Sua produção, entretanto, baseia-se em um processo de alto impacto ambiental uma vez que emite uma quantidade significativa de dióxido de carbono (CO_2) e, algumas de suas etapas, como a de calcinação e de moagem das matérias-primas, do carvão e do clínquer, demandam uma quantidade elevada de energia elétrica (ZHANG et al., 2014). O emprego de aglomerantes alternativos ao cimento Portland pode ser assim de grande relevância do ponto de vista ambiental.

Paralelamente, impulsionados pelo crescimento da população global, os serviços de saneamento básico têm apresentado uma demanda crescente. Dentre estes se destaca a estação de tratamento de água (ETA) que disponibiliza a água para abastecimento público e, em seus processos, gera resíduos como o lodo proveniente dos decantadores (PORRAS et al., 2008). Desta maneira, o lodo gerado do tratamento de água deve ter um volume de produção cada vez mais significativo no cenário global. No Brasil, a destinação final deste resíduo ainda é em grande parte negligenciada pelas companhias de saneamento (IBGE, 2008) atenuando assim os benefícios promovidos pelo tratamento de água.

A procura por novas tecnologias de destinação final ambientalmente adequada, com vistas a atender à Política Nacional de Resíduos Sólidos Brasileira - PNRS (BRASIL, 2010), é uma atividade relevante a fim de buscar alternativas para minimizar os impactos ambientais ocasionados pelo descarte de lodo e demais resíduos gerados nas atividades dos diversos setores de produção nacional.

Neste contexto, a utilização do aglomerante álcali-ativado, incluindo os materiais denominados geopolímeros, tem despertado interesse acadêmico e comercial nos últimos tempos (PROVIS, 2014). Tais aglomerantes, além de demandarem menos energia e emitirem

menos CO₂ em sua produção quando comparados ao cimento Portland (PAYÁ et al., 2012), podem utilizar resíduos aluminossilicatos em sua constituição (XU; VAN DEVENTER, 2002).

Diferentes pesquisas como algumas exploradas no decorrer deste trabalho mostram que o metacaulim, uma pozolana gerada por meio da calcinação da argila caulim, tem sido amplamente empregado como fonte de aluminossilicatos na produção de materiais álcali-ativados. Entretanto, sua produção requer um processo com temperaturas que variam de 500 °C a 800 °C e posterior moagem com o objetivo de diminuir o tamanho da partícula e aumentar sua reatividade (SOUZA; DAL MOLIN, 2005), dessa forma gerando impactos ambientais negativos.

Baseado na hipótese de que o lodo de ETA, por se tratar de um resíduo que contenha teores consideráveis de óxidos de alumínio e de silício possa ser incorporado na produção de aglomerante ativado por alcalinidade, este trabalho visa avaliar a possibilidade da substituição parcial de metacaulim por lodo de ETA. O estudo busca, deste modo, contribuir no desenvolvimento de um material que promova impactos ambientais negativos de menor intensidade e com os requisitos técnicos necessários para a sua aplicação na construção civil.

1.1 JUSTIFICATIVAS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei Federal nº 12.305 de 2010, estabelece em seu 9º Artigo a seguinte ordem de prioridade na gestão dos resíduos: “*não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos*”, restringindo, assim, o lançamento de resíduos em aterros sanitários. Nesta mesma lei, o Artigo 20 estabelece a elaboração de plano de gerenciamento de resíduos sólidos pelos serviços públicos de saneamento básico – no qual um dos itens obrigatórios é uma relação de medidas saneadoras dos passivos ambientais relacionados a esses resíduos (BRASIL, 2010). Dessa forma, esta Lei abre espaço para a busca de novas formas de destinação final ambientalmente adequada para os resíduos sólidos resultantes dessas atividades.

A Política Nacional sobre Mudança do Clima, Lei Federal nº 12.187 de 2009, assume como compromisso nacional voluntário ações de mitigação das emissões de gases de efeito estufa, com vistas em reduzir entre 36,1% e 38,9% suas emissões projetadas até o ano de 2020 (BRASIL, 2009). Mais recentemente, em discurso da presidente na cúpula da

Assembleia Geral das Nações Unidas, o governo brasileiro se comprometeu em reduzir as emissões de gases de efeito estufa do país em 43% até o ano de 2030, tendo como base as emissões do ano de 2005 (ITAMARATY, 2015). Pesquisas que avancem no conhecimento do aglomerante álcali-ativado tornam-se de grande interesse, já que se trata de um material com menores taxas de emissão de CO₂ quando comparado ao cimento Portland, podendo auxiliar diretamente na redução das emissões proposta pelo governo.

O emprego de resíduos para a fabricação de materiais da construção civil apresenta-se como uma solução ambientalmente correta para a destinação dos mesmos, isto é, causando efeitos no meio de uma forma menos agressiva. Como consequência desta utilização, aumenta-se a vida útil dos aterros sanitários existentes, dispensando-se a necessidade de serem desenvolvidos novos projetos e, desta forma, poupando consideráveis espaços físicos, cada vez mais escassos.

A proposta de se produzir aglomerante álcali-ativado incorporando o lodo de ETA poderia proporcionar economia no consumo de energia elétrica, além da redução da extração de recursos naturais, já que jazidas minerais seriam supostamente poupadas pela economia de cimento Portland e de argila caulim. Deve se ressaltar ainda que tanto as atividades de produção de energia elétrica como a de mineração geram consideráveis impactos ambientais, usualmente deixando inúmeros passivos ambientais.

Ademais, pesquisas mostram que os materiais produzidos com ligantes álcali-ativados podem alcançar propriedades mecânicas similares ou superiores ao aglomerante mais comumente empregado no planeta, o cimento Portland.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em 6 capítulos.

O capítulo 1, **Introdução**, apresenta de uma maneira geral o enfoque do trabalho, explorando o seu contexto e as justificativas para a realização da pesquisa.

O capítulo 2, **Objetivos**, delinea o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.

O capítulo 3, **Revisão bibliográfica**, proporciona o embasamento teórico sobre o aglomerante álcali-ativado, além de trazer para o leitor uma síntese de algumas das pesquisas desenvolvidas e publicadas por pesquisadores brasileiros sobre o tema, considerando o

intervalo de tempo da última década. Por fim, são descritos de forma resumida os principais materiais utilizados neste trabalho, iniciando-se com o metacaulim e a cinza de casca de arroz, e finalizando com o lodo de ETA.

O capítulo 4, **Materiais e métodos**, aborda os materiais, os métodos de ensaio e os equipamentos empregados nesta pesquisa.

O capítulo 5, **Resultados e discussões**, divulga ao leitor os resultados obtidos, fazendo-se algumas análises acerca dos mesmos.

O capítulo 6, **Conclusões**, evidencia as conclusões advindas desta pesquisa experimental.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade da aplicação de lodo de ETA como substituto parcial do metacaulim no desenvolvimento de argamassas produzidas com aglomerante alcalinamente ativado por hidróxido de sódio, contendo cinza de casca de arroz e curado em temperatura ambiente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor e analisar a eficácia de uma etapa prévia que favoreça a dissolução da sílica presente na cinza de casca de arroz;
- Estudar o comportamento de argamassas produzidas com o aglomerante álcali-ativado mediante a substituição de metacaulim por lodo de estação de tratamento de água;
- Avaliar o desenvolvimento de eflorescência nos materiais finais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO OU GEOPOLÍMERO

Inicialmente, é importante ressaltar que existe uma ampla diversidade de terminologias sendo aplicadas ao aglomerante álcali-ativado. Esta é uma questão que tem causado certa confusão na comunidade científica, e que dificulta a identificação de informações por meio das pesquisas. Além de geopolímero (*geopolymer*), alguns exemplos de outros termos utilizados são o geocimento (*geocement*), o polímero inorgânico (*inorganic polymer*), o polímero mineral (*mineral polymer*), o cerâmico alcalinamente ligado (*alkali-bonded ceramic*), entre vários outros nomes (BERNAL; PROVIS, 2014). O termo geopolímero é usualmente a terminologia aceita para essa tecnologia (BIGNO, 2008).

Geopolímero foi a designação dada pelo pesquisador francês Joseph Davidovits, sendo este aglomerante bastante confundido com o cimento álcali-ativado desenvolvido por Victor Glukhovsky nos anos 1950. Glukhovsky sugeriu a possibilidade de preparar materiais cimentícios a partir da reação entre uma fonte de aluminossilicato natural ou subprodutos industriais e sistemas alcalinos. Enquanto ele trabalhou com a ativação alcalina de escórias contendo altos teores de cálcio, Davidovits foi o primeiro a utilizar sistemas isentos de cálcio tendo como base o emprego de argilas calcinadas, descrevendo a ativação alcalina do metacaulim por meio de um sistema polimérico (ALONSO; PALOMO, 2001; DUXSON et al., 2005).

Os geopolímeros constituem uma classe complexa de materiais (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009) produzidos a partir da mistura de um material aluminossilicato reativo com soluções alcalinas fortes, nos quais a cura da mistura pode tanto ser feita em temperatura ambiente como em temperaturas elevadas (SOMNA et al., 2011). Normalmente, a alcalinidade é fornecida por um líquido, enquanto o aluminossilicato é dado por um material sólido, sendo mais comuns aqueles que também apresentam boa atividade pozolânica quando misturados ao cimento Portland (BERNAL; PROVIS, 2014). Como resultado desta mistura, obtém-se uma fase desordenada de gel alcalino aluminossilicato conhecida como a fase de gel geopolimérico ligante (*geopolymeric gel binder phase*) (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

Estes materiais apresentam propriedades e estruturas semelhantes aos dos cerâmicos, mas sem a necessidade de se utilizarem altas temperaturas para sua obtenção, tratando-se de uma classe de polímeros inorgânicos sintetizados a partir de uma policondensação que pode ocorrer em temperaturas inferiores a 100 °C (DAVIDOVITS, 1991). A similaridade da síntese destes com a dos polímeros orgânicos originou o termo "geopolímeros" (HOS et al., 2002).

Os geopolímeros podem ser entendidos como os equivalentes amorfos de determinadas zeólitas sintéticas, possuindo uma composição química similar (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 1996). As zeólitas são sólidos cristalinos microporosos com estruturas bem definidas que geralmente contém silício, alumínio e oxigênio na sua estrutura, e cátions, água e/ou outras moléculas dentro de seus poros (MAJIDI, 2009). Enquanto os geopolímeros possuem estruturas amorfas a semicristalinas, as zeólitas geralmente são cristalinas (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

A denominação química desses materiais é polissialato, sendo o sialato uma abreviação para silico-oxo-aluminato. A Equação 1 apresenta a fórmula empírica proposta por Davidovits para os polissialatos (DAVIDOVITS, 1991; SKAF, 2008; LIVI, 2013).



Sendo:

M: um íon com carga positiva (elemento alcalino);

n: o grau de policondensação;

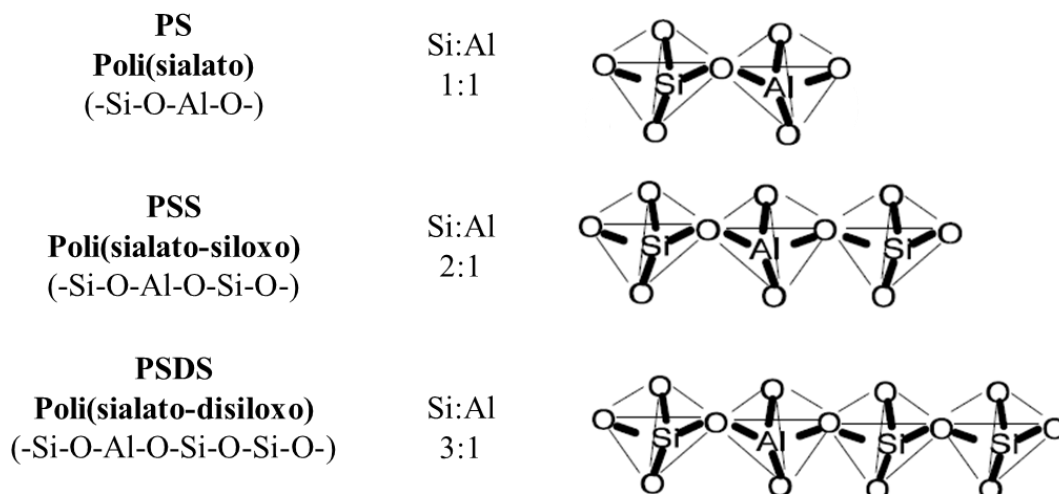
z: 1, 2 ou 3; e

w: número de moléculas de água; valor próximo de 7.

A rede sialato consiste de ligações alternadas por meio de tetraedros de silicato e aluminato desordenados dentro das cadeias, ligados pelo compartilhamento de todos os oxigênios. Íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) devem estar presentes nas cavidades da rede para compensarem o déficit de carga elétrica do Al^{3+} em coordenação

tetraédrica (DAVIDOVITS, 1989). As diferentes classificações dos geopolímeros são apresentadas na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Nomenclatura dos geopolímeros.



Fonte: DAVIDOVITS (1994); DAVIDOVITS (1999).

A estrutura polimérica de Al-O-Si formada constitui o principal "bloco de construção" do sistema geopolimérico (KHALE; CHAUDHARY, 2007). A classificação se dá pela razão atômica entre silício e alumínio (Si:Al). Quando esta é igual a 1, designa-se de polissialato; igual a 2, de polissialatosiloxo; e igual a 3, de polissialatodisiloxo (DAVIDOVITS, 1999; LIVI, 2013).

Dependendo das matérias-primas e das condições de sua produção, os geopolímeros podem apresentar características e propriedades, tais como:

- Resistência à compressão maior que a do concreto convencional (HOS et al., 2002);
- Baixa retração e boa resistência aos sulfatos e à corrosão (DAVIDOVITS, 1994);
- Possibilita a aplicação de uma grande variedade de matérias-primas que podem ser potencialmente aplicadas ao produto (MARTÍNEZ, 2009);
- Baixo custo e baixo consumo de energia (PAYÁ et al., 2012);
- Baixa permeabilidade e boa resistência ao ciclo gelo-degelo (NAZARI et al., 2011);

- Tempo de pega rápido (cerca de 70% da resistência à compressão final é adquirida nas 4 primeiras horas de reação), e resistência ao calor (pode suportar entre 1000 °C a 1200 °C sem perder suas propriedades) (KHALE; CHAUDHARY, 2007);
- A produção de geopolímeros apresenta uma taxa de emissão de CO₂ significativamente menor quando comparada à do cimento Portland convencional (DUXSON et al., 2007a);
- Possibilita a aplicação de subprodutos industriais e pode oferecer até mesmo uma opção para a imobilização de resíduos tóxicos e radioativos em sua formulação (XU; VAN DEVENTER, 2002).

Entretanto, essas propriedades não são comuns a todos os geopolímeros, de modo que não existe uma formulação padrão abrangente que potencialize todas estas características descritas (DUXSON et al., 2007a). Entre outros fatores, a relação Si/Al, a concentração do ativador alcalino e a distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas definem as propriedades químicas, físicas e mecânicas, além da microestrutura dos materiais gerados (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

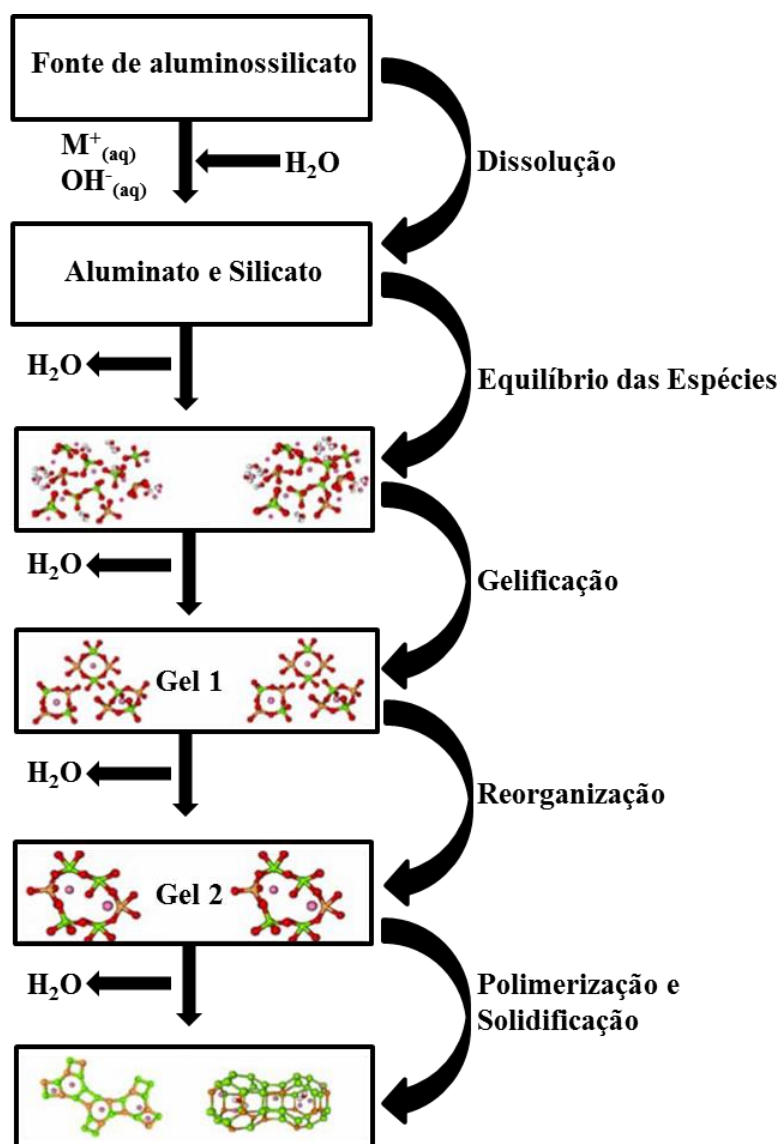
3.2 GEOPOLIMERIZAÇÃO

A reação química que forma o geopolímero é designada de geopolimerização. É uma reação exotérmica (DAVIDOVITS, 1989), em que minerais são integrados quimicamente (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Acredita-se que a química envolvida na geopolimerização é similar à síntese das zeólitas, embora os produtos resultantes sejam de estrutura e composição diferentes (XU, 2002). A Figura 3.2 apresenta, simplificada, os mecanismos da geopolimerização.

A reação se inicia quando a fonte sólida de aluminossilicato entra em contato com uma solução alcalina, ocorrendo então a dissolução desta por meio da hidrólise alcalina (consumindo água), liberando compostos de aluminato e silicato em solução. Este mecanismo é assumido como sendo responsável pela conversão das partículas sólidas durante a geopolimerização (DUXSON et al., 2007b). A extensão desta etapa depende, entre outros fatores, da concentração de solução alcalina e da velocidade de mistura. De todos os fatores, presume-se que as propriedades da fonte de aluminossilicatos e a concentração de solução alcalina sejam os dominantes (XU, 2002).

Figura 3.2 – Etapas da geopolimerização.



Fonte: DUXSON et al. (2007b).

A dissolução dos aluminossilicatos amorfos em ambientes de elevado pH é rápida, criando uma solução de aluminossilicatos supersaturada. Isto resulta na formação de um gel, em que os oligômeros da fase aquosa formam grandes redes por reação de policondensação. Este processo libera a água consumida durante a dissolução. Este tipo de estrutura do gel é referido como formação bifásica do geopolímero, constituindo-se de água e gel (DUXSON et al., 2007b). Devido à reação continuada e à expulsão da água, nos poros maiores ocorre a reorganização estrutural da rede (DUXSON et al., 2005).

Considera-se que a fase gel seja altamente reativa (KHALE; CHAUDHARY, 2007). O comportamento desta fase gel ainda é pouco conhecido, assim como a influência dos materiais e das concentrações da solução ativadora na sua formação (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007). Melo (2011, p. 33) ressaltou que “*o mecanismo exato responsável pelas reações de dissolução e formação de gel dos sistemas geopoliméricos ainda são desconhecidos*”.

Quando a fase gel solidifica-se, as partículas de aluminossilicatos estão ligadas entre si pelo gel que atua como um aglomerante (XU; VAN DEVENTER, 2000). A dissolução e a difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel ainda podem ocorrer durante a solidificação, embora não exista nenhum movimento de partículas neste estágio (XU, 2002).

Aferir a resistência à compressão do material é um modo largamente utilizado por pesquisadores para avaliar o sucesso da geopolimerização, uma vez que a mesma se correlaciona com inúmeros fatores, entre eles o teor de CaO e o tipo de solução alcalina (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

A compreensão do processo de geopolimerização é de grande importância, uma vez que pode prover a ferramenta para controlar o grau de polimerização, a porosidade, as propriedades mecânicas, entre outros fatores que interferem nas propriedades dos geopolímeros (MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011).

3.3 ATIVADORES ALCALINOS E FONTES DE ALUMINOSSILICATOS

3.3.1 Ativadores alcalinos

Os ativadores podem ser alcalinos ou alcalino-terrosos, sendo os mais comuns o hidróxido de sódio ou de potássio, silicatos e carbonatos. Na geopolimerização, o papel do ativador é o de acelerar a solubilização da fonte de aluminossilicato, favorecer a formação de hidratos de baixa solubilidade e originar a formação de uma estrutura estável com estes hidratos (MARTÍNEZ, 2009).

Além de ser de fácil disponibilidade, o NaOH é o hidróxido alcalino de menor custo, fazendo deste produto o ativador de aplicação mais comum na síntese de geopolímeros (PROVIS, 2009). As classes comerciais de NaOH são produzidas por meio da eletrólise da salmoura. A dissolução de hidróxido de sódio libera quantidade significativa de calor

(exotérmica) em baixas concentrações e a viscosidade da solução aumenta proporcionalmente à concentração. Ativadores compostos de potássio, apesar de serem utilizados em escala de laboratório, têm uma aplicação limitada devido aos custos mais elevados e à menor disponibilidade (SHI et al., 2006).

O tipo de ativador alcalino utilizado e a sua concentração influenciam no desenvolvimento de resistência mecânica e em outras propriedades do produto final (WANG et al., 2005; PROVIS, 2009; MARTÍNEZ, 2009; SOMNA et al., 2011; TASHIMA, 2012; MANCILHA, 2012). A concentração de NaOH na fase aquosa atua no processo de dissolução, bem como na ligação das partículas sólidas na estrutura final (PANIAS et al., 2007).

O ativador contendo apenas NaOH não proporciona grandes ganhos de propriedades mecânicas no material devido à falta de ânions silicato (TASHIMA et al., 2012). Por isto, é comum o uso de silicato de sódio como uma fonte externa de sílica dissolvida.

Silicato de sódio é o nome genérico para uma série de compostos com a fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, em que, na teoria, n pode ser qualquer número. Porém, produtos com diferentes valores de n apresentam propriedades diferentes, sendo que a proporção para o silicato de sódio líquido varia entre 1,60 e 3,85 (SHI et al., 2006).

Nesse sentido, durante a geopolimerização o NaOH lixivia o silício e o alumínio na fase amorfa do material que seja a fonte de aluminossilicato, enquanto o silicato de sódio atua como um ligante (SUKMAK et al., 2013). Quando utilizado em alta proporção na mistura, o silicato de sódio resulta em uma pasta rígida com rápido tempo de pega (CHINDAPRASIRT et al., 2014).

Na literatura, a utilização de uma solução ativadora feita com a mistura de NaOH e silicato de sódio tem sido amplamente empregada (HOS et al., 2002; YIP et al., 2005; WANG et al., 2005; SILVA et al., 2007; PANIAS et al., 2007; TEMUJIN et al., 2009a; MUÑIZ-VILLARREAL et al., 2011; SUKMAK et al., 2013; CHINDAPRASIRT et al., 2014).

Uma vez que a síntese do silicato de sódio comercial pode ser considerada como a principal fonte de emissão de CO_2 na produção de geopolímeros (MELLADO et al., 2014), novas opções tem sido buscadas. Sendo assim, a utilização de cinza de casca de arroz (CCA) como fonte de sílica surge como uma possibilidade de interesse.

3.3.2 Fontes de aluminossilicatos

As fontes de aluminossilicatos devem apresentar baixo custo e grande disponibilidade (MAJIDI, 2009). É essencial que sejam materiais ricos em silício e em alumínio para que possam passar pelo processo de geopolimerização (KHALE; CHAUDHARY, 2007). Neste sentido, existe uma diversidade muito grande de materiais estudados, abrangendo desde fontes minerais naturais até resíduos industriais, de mineração, entre outros, estimulados pela possibilidade de redução do consumo de recursos naturais (BIGNO, 2008).

Os resultados de diversos ensaios demonstraram que existe uma ampla gama de minerais aluminossilicatos naturais que podem ser usados na produção de geopolímeros (XU; VAN DEVENTER, 2000). Esta conclusão é de grande relevância, uma vez que mais de 75% da crosta terrestre é constituída de minerais aluminossilicatos (XU, 2002).

Existe uma vasta literatura com experimentos utilizando-se de cinzas volantes (resíduo proveniente da combustão do carvão em usinas termoelétricas) ou metacaulim como fonte de aluminossilicatos para síntese de geopolímeros. Como exemplo, as cinzas volantes foram usadas nos trabalhos de van Jaarsveld et al. (2002); Xu e van Deventer (2002); Panias et al. (2007); Temuujin et al. (2009a); Martínez (2009); Kumar et al. (2010); Somna et al. (2011); Sukmak et al. (2013); Livi (2013) e Vargas et al. (2014); e o metacaulim nas pesquisas de Alonso e Palomo (2001); Duxson et al. (2005); Wang et al. (2005); Silva et al. (2007); Murta (2008); Bigno (2008); Rovnaník (2010); Muñoz-Villarreal et al. (2011); Melo (2011); Vassalo (2013) e Pelisser et al. (2013).

Além das cinzas volantes, outros exemplos de resíduos (ou subprodutos) já estudados na produção de geopolímeros são:

- O resíduo proveniente da produção de fibra de vidro (TASHIMA, 2012);
- A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CASTALDELLI, 2013; PEREIRA, 2014);
- A escória granulada de alto forno¹ (CHENG; CHIU, 2003; YIP et al., 2005; YIP et al., 2008; KUMAR et al., 2010);

¹ Há pesquisadores que sustentam que a nomenclatura correta deste produto é “cimento de escória ativada com álcalis”, sendo outra classe de material, os quais designam como errônea a inclusão deste como cimento geopolimérico, apesar de ser comum na literatura.

- O resíduo de bauxita ou “lama vermelha” (BITENCOURT et al., 2012; HE et al., 2013; NAGEM, 2013);
- O resíduo de catalisador gasto de craqueamento catalítico - FCC (TASHIMA et al., 2012; BOUZÓN et al., 2014);
- A pasta de cimento hidratada-carbonatada gerada nas atividades de construção e demolição (PAYÁ et al., 2012);
- O lodo de papel calcinado (SANTA et al., 2013);
- A cinza de casca de arroz (BIGNO, 2008; NAZARI et al., 2011; HE et al., 2013; BOUZÓN et al., 2014);
- Os resíduos do beneficiamento do caulim e o resíduo do corte do granito (SEVERO et al., 2013a);
- A cinza volante de combustão em leito fluidizado (CHINDAPRASIRT et al., 2014);
- O resíduo de tijolo cerâmico e de porcelanato (MURTA, 2008; REIG et al., 2013);
- O resíduo do tratamento de água (WAIJAREAN et al., 2014a; WAIJAREAN et al., 2014b; SUKSIRIPATTANAPONG et al., 2015).

Algumas características, tais como, a composição química e mineralógica, a microestrutura e a distribuição de tamanho das partículas dos aluminossilicatos utilizados são parâmetros intervenientes no processo de geopolimerização (MARTÍNEZ, 2009). Portanto, ainda que geopolímeros derivados de diferentes resíduos possam parecer similares macroscopicamente, o tipo e a natureza da matéria-prima originária afetam diretamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas. Assim, podem ocorrer grandes diferenças na microestrutura dos materiais finais (VAN JAARSVELD et al., 2002; DUXSON et al., 2007b).

3.4 PARÂMETROS INTERVENIENTES NA SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS

3.4.1 Relações entre os constituintes

As relações molares entre os elementos constituintes interferem nas características do sistema geopolimérico e determinam as características mecânicas e microestruturais do produto final (MARTÍNEZ, 2009). A resistência final de um geopolímero, por exemplo, é altamente dependente de ambas as relações molares Si/Al e Na/Al utilizadas no produto (KHALE; CHAUDHARY, 2007). Assim, diferentes proporções molares têm sido avaliadas

na literatura corrente. O Quadro 3.1 mostra alguns exemplos de relações molares entre elementos utilizadas por autores, levando-se em consideração os óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas para a produção do geopolímero.

Quadro 3.1 – Exemplos de relações molares utilizadas por diferentes autores na produção de geopolímeros.

Autores	Ano	País(es)	Relações molares utilizadas					
			SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Na ₂ O	SiO ₂ / Na ₂ O	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/ Na ₂ O
Silva et al.	2007	Austrália	2,50 a 5,01*	0,60 a 1,20*	2,50 a 3,80*	-	-	13,60
Somna et al.	2011	Tailândia	2,81	-	-	0,47 a 1,12*	-	4,97 a 16,85*
Muñiz- Villarreal et al.	2011	México Espanha	3,30	-	-	0,49	0,25	13,73
Tashima et al.	2012	Espanha Brasil	-	-	0 a 1,46*	-	-	11,11
Pelisser et al.	2013	Brasil Portugal	3,20	-	6,94	0,46	-	-

* Diferentes faixas estudadas no intervalo descrito.

Fonte: Autores citados.

Qualquer comparação entre os resultados obtidos nos trabalhos do Quadro 3.1 requer cautela, já que além dos objetivos serem diferentes, os materiais, os métodos de preparação, as relações molares entre os elementos constituintes, e as condições de cura, em muitos casos, não são uniformes.

No trabalho de Silva et al. (2007) foi empregado metacaulim, NaOH e silicato de sódio, sendo os geopolímeros curados em 40 °C com umidade relativa de 95% por 24 h. Os resultados mostraram que com as relações molares constantes de Al₂O₃/Na₂O = 1,0 e H₂O/Na₂O = 13,6, o aumento na relação SiO₂/Al₂O₃ de 2,50 para 3,81 (acréscimo no teor de

óxido de silício), implicou crescimento na resistência à compressão após 24 h de, aproximadamente, dez vezes. Seguindo o mesmo procedimento, com as relações molares constantes de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13,6$, a diminuição na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,76 para 2,50 (acréscimo no teor de óxido de alumínio), resultou em um decréscimo na resistência à compressão após 24 h de, aproximadamente, cinco vezes.

Tashima et al. (2012) prepararam um aglomerante geopolimérico utilizando FCC (resíduo de catalisador de craqueamento catalítico fluido), NaOH e silicato de sódio. Argamassas foram moldadas com a relação $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11,11$ e concentração de sódio = 10 mol kg^{-1} , variando o teor de sílica dissolvida (diferentes faixas de relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ avaliadas). As amostras foram curadas numa temperatura de 65°C sob umidade relativa próxima a 100% por 3 dias. Os resultados mostraram que o aumento na relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0,29 para 1,17 ocasionou uma resistência à compressão mais de oito vezes superior ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,29 = 8,52 \text{ MPa}$, e $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,17 = 68,34 \text{ MPa}$) mostrando a importância da quantidade de sílica dissolvida, usualmente fornecida pelo silicato de sódio, nas propriedades mecânicas do material.

Na pesquisa de Pelisser et al. (2013) foi avaliada a influência da relação molar silicato de sódio/hidróxido de sódio (2,2; 1,6 e 1,0) do ativador alcalino em um geopolímero com metacaulim. A cura foi feita sob 40°C por 7 e 28 dias. O melhor resultado em termos de resistência à compressão se deu com a relação molar $\text{Na}_2\text{OSiO}_2/\text{NaOH}$ intermediária (1,6), alcançando 64 MPa após 7 dias, resultados próximos aos com a relação molar mais elevada (2,2), que ficou um pouco abaixo de 60 MPa, enquanto a menor relação (1,0) implicou resultados bem inferiores com a mesma idade de ruptura (resistência à compressão inferior aos 40 MPa), evidenciando a importância da quantidade de silicato de sódio, empregado usualmente na constituição do ativador alcalino, nas propriedades mecânicas dos produtos finais. Em todas as amostras foi observado um pequeno decréscimo na resistência à compressão aos 28 dias comparando-se com os valores obtidos aos 7 dias.

A resistência à compressão de um geopolímero feito com metacaulim aumentou, aproximadamente, quatro vezes a partir de uma relação Si/Al de 1,15 para uma relação Si/Al de 1,90. Entretanto, com um maior aumento desta relação, foi reportado um efeito negativo nas propriedades mecânicas do mesmo (DUXSON et al., 2005).

Proporções molares elevadas de Si/Al causam aumento na porosidade e na quantidade de matéria-prima que permanece no sistema sem passar pela reação de

geopolimerização. Como consequência, há um decréscimo nos valores de resistência à compressão. A concentração da solução alcalina também é um fator de interesse, já que apesar da dissolução do alumínio e do silício aumentarem com uma maior molaridade do ativador, quantidades elevadas de NaOH na fase aquosa diminuem a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ e assim restringem a policondensação (MAJIDI, 2009).

A quantidade de água também interfere na síntese de geopolímeros, tendo um papel relevante na geopolimerização durante os estágios de dissolução, policondensação e endurecimento, modificando o desenvolvimento das propriedades mecânicas. Nesse sentido, a redução na quantidade de água mostra-se favorável ao desenvolvimento de maiores resistências à compressão (PANIAS et al., 2007). Do mesmo modo, o aumento da proporção molar de água/massa sólida ocasiona a diminuição na resistência à compressão do geopolímero (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Entender a reatividade das matérias-primas utilizadas no meio alcalino é importante para se decidir quais serão as composições utilizadas, fazendo com que os geopolímeros produzidos apresentem as propriedades pretendidas (SILVA et al., 2007).

3.4.2 Influência de compostos de cálcio

O cálcio não é um elemento essencial na estrutura geopolimérica básica (YIP et al., 2005). Entretanto, a adição de compostos de cálcio tem se mostrado favorável para o aumento de resistência mecânica em geopolímeros. Duas razões propostas para este incremento são: a precipitação do silicato de cálcio e o aumento da velocidade de dissolução das partículas de alumínio e silício na solução alcalina (MAJIDI, 2009). Outro aspecto que desperta o interesse nessa adição relaciona-se com a capacidade de favorecer a solidificação do produto geopolimérico em temperatura ambiente (TEMUJIN et al., 2009a).

A reação de dissolução durante a geopolimerização fornece condições necessárias para que ocorra uma rápida reação do cálcio com o silício e alumínio, originando o silicato e o aluminato de cálcio hidratado (DUXSON et al., 2007b). Sistemas ricos em cálcio apresentam uma estrutura formada principalmente pelo gel C-A-S-H, sendo este menos poroso do que os produtos formados em sistemas com baixo teor de cálcio (BERNAL; PROVIS, 2014).

O produto final resultante da geopolimerização de metacaulim na presença de cálcio tem sua matriz composta de gel aluminossilicato e de gel C-S-H. As características do produto resultante variam conforme a mineralogia, propriedades físicas, alcalinidade,

condições de cura, entre outros fatores. A alta instabilidade atribuída ao hidróxido de cálcio pode resultar na reação deste com o dióxido de carbono presente no ar formando o carbonato de cálcio (YIP et al., 2005).

Temuujin et al. (2009a) avaliaram o efeito da adição de 3% em peso de compostos de cálcio (óxido de cálcio - CaO e hidróxido de cálcio - Ca(OH)_2) nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com cinzas volantes, NaOH e silicato de sódio. Foram empregadas as proporções $\text{Si/Al} = 2,3$ e $\text{Na/Al} = 0,88$, e as curas de 20 °C e de 70 °C (permanecendo na estufa pelo período de 24 h). A resistência à compressão aos 7 dias foi avaliada. Com a cura a 20 °C, a incorporação de CaO elevou a resistência à compressão em, aproximadamente, 93% se comparada com as amostras de mesma idade que não continham cálcio (11,8 MPa sem CaO, e 22,8 MPa com CaO), e a incorporação de Ca(OH)_2 resultou em um acréscimo de 147% (11,8 MPa sem Ca(OH)_2 , e 29,2 MPa com Ca(OH)_2); enquanto com a cura a 70 °C, a adição de CaO resultou em uma redução da resistência à compressão de, aproximadamente, 41% (da faixa de 73 MPa sem CaO, para a faixa de 43 MPa com CaO), já com a adição de Ca(OH)_2 , o decréscimo foi na ordem de 35% (da faixa de 73 MPa sem Ca(OH)_2 , para a faixa de 48 MPa com Ca(OH)_2). Os resultados mostraram que a adição destes compostos é propícia quando o produto é submetido à cura em temperatura ambiente, diferentemente do que ocorre em temperatura elevada. Em ambas as condições, a aplicação de Ca(OH)_2 revelou-se mais vantajosa quando comparada a de CaO.

Vargas et al. (2014) estudaram o desenvolvimento de resistência à compressão ao longo do tempo em argamassas geopoliméricas produzidas com cinzas volantes ativadas a partir de uma mistura de NaOH e Ca(OH)_2 . A relação molar $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ utilizada foi igual a 0,3 e a cura foi realizada na temperatura de 80 °C (permanecendo por um período de 24 h). As relações molares de CaO/SiO_2 avaliadas foram: 0,05; 0,15 e 0,25, em que CaO representa a soma dos óxidos de cálcio advindos das cinzas volantes e do Ca(OH)_2 do ativador. Os resultados de resistência à compressão apontaram que após 24 h a amostra com a relação $\text{CaO/SiO}_2 = 0,25$ atingiu 28 MPa, com a relação $\text{CaO/SiO}_2 = 0,15$, 18 MPa; e com $\text{CaO/SiO}_2 = 0,05$, cerca de 8 MPa. Entretanto, as amostras com a adição de maiores teores de cálcio apresentaram uma queda na resistência à compressão aos 28 dias ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,25$ por volta de 19 MPa, e $\text{CaO/SiO}_2 = 0,15$ próxima a 14 MPa), enquanto que a amostra com o menor teor de cálcio (relação $\text{CaO/SiO}_2 = 0,05$) apresentou um acréscimo nessa propriedade, alcançando cerca de 16 MPa. Os resultados evidenciaram que um teor inicial menor de cálcio

proporcionou acréscimo na resistência à compressão com o passar do tempo, ao passo que nas amostras com maiores proporções, ocorreu um decréscimo.

A análise dos dados dos trabalhos apresentados mostra que, de fato, a adição de compostos cálcio interfere na resistência à compressão do produto geopolimérico final, e esta influência, pode ser tanto positiva quanto negativa, dependendo diretamente de alguns fatores como o teor e o tipo de adição, e a condição de cura empregada.

3.4.3 Condições de cura

A temperatura e o tempo de cura exercem efeito na pega e no endurecimento do geopolímero (ROVNANÍK, 2010) e influenciam significativamente em sua resistência à compressão (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Assim como acontece com a maioria das reações químicas, a temperatura acelera o processo de ativação alcalina (ALONSO; PALOMO, 2001). A cura inicial em altas temperaturas (40 °C – 90 °C) favorece a geopolimerização (SOMNA et al., 2011), já que o aumento na temperatura de cura acelera a cinética de reação, favorecendo a dissolução dos compostos, gerando assim maiores resistências mecânicas (MARTÍNEZ, 2009). Por outro lado, a cura rápida e/ou em temperaturas demasiadamente elevadas pode resultar em fissuras, provocando um efeito negativo nas propriedades físicas (VAN JAARSVELD et al., 2002).

Rovnaník (2010) avaliou o efeito da temperatura (10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C) e do tempo de cura (1, 3, 7 e 28 dias) nas propriedades mecânicas de argamassas geopoliméricas produzidas com metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio. A relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ utilizada foi de 1,39. A amostra curada em 10 °C só apresentou solidificação após 4 dias, enquanto as demais tiveram pega em até 24 h. Os produtos curados com as temperaturas de 60 °C e 80 °C tiveram um elevado acréscimo nas propriedades mecânicas após 1 dia (resistências à compressão próximas a 50 MPa, e à flexão maiores que 10 MPa); após 28 dias, essas propriedades continuaram com valores muito próximos aos de 1 dia, sendo estes menores do que os observados nas amostras tratadas em temperatura ambiente ou baixa temperatura (resistências à compressão maiores que 60 MPa, e à flexão que 11 MPa). Tal fato mostra que a cura nas temperaturas mais elevadas proporcionou a formação rápida da estrutura interna, elevando as resistências nas idades iniciais; entretanto, não ocorreu um incremento nas propriedades mecânicas em função do tempo. Por outro lado, quando a cura foi feita em temperaturas menores, as resistências à compressão e à flexão, apesar de menores

em idades iniciais, apresentaram crescimento em função do tempo, ultrapassando os valores obtidos pelos produtos submetidos à cura térmica em temperaturas mais elevadas que 40 °C.

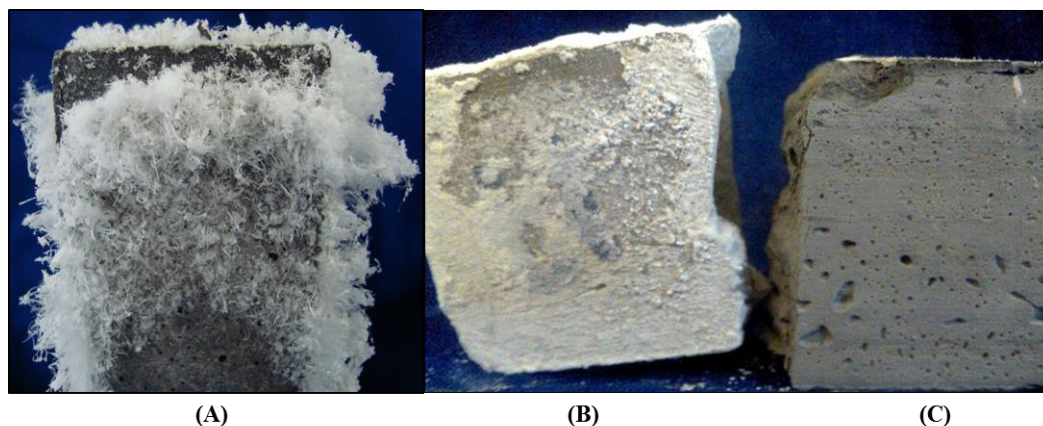
Adotado por muitos autores, o processo de cura térmica, apesar de acelerar a geopolimerização e trazer benefícios nas propriedades mecânicas em idades iniciais, acaba gerando um impacto ambiental, já que aumenta a demanda energética. A temperatura elevada de cura pode contribuir com 12,4% das emissões de dióxido de carbono equivalente (CO₂e) de um concreto geopolimérico comparada com um concreto feito com cimento Portland curado em temperatura ambiente (TURNER; COLLINS, 2013). Ademais, a cura térmica também dificulta a disseminação da tecnologia, já que a realização de cura em altas temperaturas no local da obra seria em grande parte inviabilizada por restrições técnicas, financeiras e operacionais. Assim, a possibilidade do aglomerante álcali-ativado ser curado em temperatura ambiente seria muito importante em termos de viabilizar a sua aplicação prática (TEMUJIN et al., 2009b).

Esse conjunto de fatores têm estimulado pesquisas com a realização da cura do material em temperatura ambiente. Somna et al. (2011) verificaram a possibilidade de produzir pastas geopoliméricas a partir de cinzas volantes e NaOH, curadas em temperatura ambiente, com razoável resistência à compressão (entre 20 MPa e 23 MPa, aos 28 dias). Também evidenciaram que, parecido com o que ocorre com os materiais à base de cimento Portland, a resistência à compressão de geopolímeros curados em temperatura ambiente aumenta com a idade, resultado da reação continuada entre os compostos químicos presentes no meio.

Contudo, a cura em temperatura ambiente pode trazer também problemas com o desencadeamento de eflorescência, que pode ser um sinal do excesso de óxido de sódio que ficou sem reagir no produto final. O fenômeno se dá pelo movimento de água nos poros do compósito. Esta água, ao evaporar-se, carrega junto os cátions de sódio, fazendo com que a superfície do produto fique enriquecida com esse material alcalino, que pode reagir com o CO₂ presente no ar formando uma superfície branca, de carbonato. A eflorescência pode acompanhar um processo de degradação no aglomerante (KANI et al., 2012). A Figura 3.3 mostra a superfície de um corpo de prova de argamassa álcali-ativada curada em temperatura ambiente com acentuada eflorescência (A), e para a comparação do aspecto visual, um exemplar de uma pasta álcali-ativada (B) com outra de mesmo traço, mas com foto capturada

24 h após a produção (C), de forma que o processo de eflorescência ainda não tinha sido desenvolvido, mostrando a característica original (coloração) antes da eflorescência.

Figura 3.3 – Eflorescência em argamassa álcali-ativada curada em temperatura ambiente (A); e comparação visual de um mesmo material álcali-ativado após (B) e antes (C) do desencadeamento de eflorescência.



Fonte: Autor.

Em um trabalho utilizando-se de cura em temperatura ambiente, Temuujin et al. (2009b) demonstraram que todas as amostras avaliadas exibiram elevada eflorescência na superfície após a desmoldagem dos corpos de prova. Segundo os autores, o desenvolvimento desta patologia depende da reatividade da fonte de aluminossilicato, e o fato da cura em temperatura ambiente não proporcionar uma alta taxa de dissolução desta matéria-prima, que é promovida pelo ativador alcalino, propicia que o excesso de solução alcalina que permaneceu no meio sem reagir seja cristalizado na superfície. Em outra pesquisa, os autores constataram que novamente todos os corpos de prova submetidos à cura ambiente apresentaram sinais de eflorescência, enquanto que naqueles submetidos a 70 °C não houve mostras do desenvolvimento desta patologia (TEMUJJIN et al., 2009a), indicativo da aceleração das reações, melhorando o desempenho do compósito.

Kani et al. (2012) mostraram que a cura hidrotérmica em altas temperaturas (superior a 65 °C) proporcionou uma redução significativa da eflorescência em um geopolímero produzido com pozolanas naturais, NaOH e silicato de sódio. O efeito benéfico da cura em temperaturas elevadas foi evidenciado por proporcionar uma maior extensão da

reação de geopolimerização e, conseqüentemente, uma elevação na resistência à compressão dos produtos finais com menor intensidade de lixiviação de álcalis de sódio para a superfície.

3.5 PESQUISAS NO CENÁRIO BRASILEIRO

No Brasil, acompanhando o cenário global, o interesse por geopolímeros tem despertado a atenção da comunidade científica. Prova disso é o crescente número de pesquisas e de publicações sobre o tema nos últimos anos que estão disponíveis nas principais bases de dados. Apesar disso, essa temática é de cunho recente e ainda é concentrada em alguns polos universitários e de pesquisa do país.

Alguns estudos realizados por pesquisadores brasileiros, a instituição pertencente do primeiro autor na época do trabalho, os respectivos materiais utilizados na pesquisa e seus objetivos principais são apresentados em ordem cronológica no Quadro 3.2, considerando a última década (2005-2015). Tal intervalo de tempo é definido no presente trabalho na intenção de abordar algumas das pesquisas mais recentes, sendo que em nenhum momento fica descreditada a importância de pesquisas anteriores a essa delimitação de tempo previamente definida. A pesquisa foi realizada até o mês de setembro de 2015, de modo que não foram considerados trabalhos posteriores.

Quadro 3.2 – Materiais utilizados e objetivo principal de diferentes pesquisas feitas por pesquisadores brasileiros na última década sobre geopolímeros.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Pereira, D. S. T. et al.	Instituto Militar de Engenharia	2005	Metacaulim, escória granulada de alto-forno, silicato de sódio, KOH e agregados.	Comparar a microestrutura de um concreto geopolimérico com a microestrutura de um concreto à base de cimento Portland.
Vargas, A. S.	Universidade Federal do Rio Grande do Sul	2006	Cinza volante, agregado, NaOH e Ca(OH)_2 .	Obter um aglomerante geopolimérico a partir da ativação alcalina de cinzas volantes.
Freitas, S. M. B. A. et al.	Universidade Federal do Rio Grande do Norte	2007	Metacaulim, silicato de potássio, KOH e polipropileno.	Produzir e caracterizar geopolímeros com rápido tempo de pega, reforçados com geotêxteis.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Dias, A. A.	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro	2008	Metacaulim, silicato de sódio, KOH, cimento CII-E, agregado, ácido acético e ácido sulfúrico.	Analisar a durabilidade de argamassas geopoliméricas expostas aos ácidos sulfúrico e acético.
Silva, K. C. G.	Universidade Federal da Paraíba	2008	Metacaulim, caulim, resíduos de caulim, resíduo cerâmico, solos residuais intemperizados, silicato de sódio, NaOH e KOH.	Estudar a utilização de diferentes materiais residuais na produção de matrizes cimentícias álcali-ativadas.
Skaf, T. B.	Instituto Militar de Engenharia	2008	Cinza volante, cimento CIII-RS, metacaulim, silicato de sódio, microsilica, KOH, NaOH e agregados.	Avaliar a influência de diferentes relações de cinza volante/metacaulim nas propriedades de pastas e concretos geopoliméricos.
Bigno, I. C.	Instituto Militar de Engenharia	2008	Escória granulada de alto forno, metacaulim, cinza de casca de arroz, casca de ovo, silicato de sódio e KOH.	Testar a possibilidade de substituir o uso de escória granulada de alto forno por cinza de casca de arroz e casca de ovo calcinada como fontes de SiO_2 e CaO , respectivamente, na produção de geopolímeros.
Mauri, J. et al.	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro	2009	Metacaulim, cimento CII-E, silicato de sódio, KOH, agregado, sulfato de sódio e ácido sulfúrico.	Analisar a durabilidade argamassas geopoliméricas em ambientes agressivos, compostos por sulfato de sódio e ácido sulfúrico.
Mascolo, R. et al.	Universidade Federal do Rio Grande do Sul	2009	Escória de aciaria elétrica, NaOH e agregado.	Investigar o desempenho mecânico de argamassas produzidas com escória de aciaria elétrica ativada alcalinamente em função de diferentes variáveis.
Souza, J. D. R. B.	Universidade Federal da Paraíba	2009	Metacaulim, solo, silicato de sódio e silicato de potássio.	Produzir adesivos alcalinamente ativados e avaliar a resistência ao cisalhamento em juntas de alumínio coladas com esses materiais.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Barroso, M. D. B.	Universidade Federal da Paraíba	2009	Partículas quasicristalinas, metacaulim e silicato de sódio.	Obter um compósito geopolimérico usando partículas da liga quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe.
Mazza, S. C.	Universidade Federal da Bahia	2010	Metacaulim, cimento CII-Z, agregados, silicato de sódio e KOH.	Estudar as propriedades mecânicas e de aderência de argamassa geopolimérica no reparo de substratos com concreto de cimento Portland.
Vargas, A. S. et al.	Universidade Feevale	2010	Cinza volante, pó de aciaria e NaOH.	Analisar o efeito da adição de pó de aciaria nas propriedades microestruturais de geopolímeros.
Blissari, E. S. et al.	Universidade do Extremo Sul Catarinense	2011	Cinzas pesadas da queima de carvão mineral, NaOH e KOH.	Empregar a cinza gerada a partir da queima de carvão mineral para a obtenção de geopolímeros.
Sousa, S. M. T.	Universidade Federal da Paraíba	2011	Solo, metacaulim, silicato de sódio, NaOH, cimento CII-F e resíduo líquido de biodiesel.	Utilizar a água de lavagem da produção de biodiesel como ativador alcalino na formação de compósito geopolimérico.
Nobre, T. R. S. et al.	Universidade Federal do Rio Grande do Sul	2011	Cinza volante, pó de aciaria e NaOH.	Avaliar as propriedades microestruturais de pastas geopoliméricas contendo diferentes teores de pó de aciaria.
Melo, L. G. A.	Instituto Militar de Engenharia	2011	Metacaulim, filito, cimento CIII, silicato de sódio e KOH.	Compreender a síntese e caracterizar um geopolímero utilizando a rocha filito como substituto do parcial do metacaulim.
Bitencourt, C. S. et al.	Universidade Federal de São Carlos	2012	Resíduo de bauxita, microssílica, metacaulim, Ca(OH)_2 e KOH.	Estudar a possibilidade de incorporação de resíduo de bauxita (lama vermelha) para a fabricação de geopolímeros.
Altidis, J. D. et al.	Universidade Federal da Paraíba	2012	Metacaulim, pó de quasicristais e silicato de sódio.	Compreender a influência da incorporação de pó de quasicristais em um compósito geopolimérico na aderência de substratos metálicos.
Silva, A. N. et al.	Universidade Federal do Piauí	2012	Metacaulim, pó de quasicristais e silicato de sódio.	Preparar compósitos de matriz geopolimérica adicionando-se quasicristais.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Barros, S. et al.	Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca	2012	Metacaulim e silicato de sódio.	Investigar as propriedades de adesão de um geopolímero adesivo em substratos metálicos com diferentes superfícies.
Gomes, K. C. et al.	Universidade Federal da Paraíba	2012	Resíduos de caulim, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e silicato de sódio.	Produzir blocos de construção civil por meio da ativação alcalina de resíduos do caulim.
Vargas, A. S. et al.	Universidade Feevale	2012	Cinza volante, areia de fundição, metacaulim, NaOH e silicato de sódio.	Verificar a possibilidade de produção de argamassas álcali-ativadas contendo resíduo da indústria de fundição como substituto à areia convencional.
Mancilha, D. B. M.	Instituto Tecnológico de Aeronáutica	2012	Metacaulim, silicato de sódio, NaOH, KOH e polietileno glicol.	Sintetizar e caracterizar geopolímeros preparados com diferentes variáveis.
Ferreira, D. T. A. et al.	Universidade Federal da Paraíba	2012	Resíduos de caulim e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.	Caracterizar os resíduos de caulim, analisando o potencial de utilização destes como matéria-prima na ativação alcalina.
Sousa, S. M. T. et al.	Instituto Federal de Educação Tecnológica – Juazeiro do Norte	2012	Metacaulim, cimento CII-F, solo, NaOH e silicato de sódio.	Analisar as propriedades mecânicas e durabilidade de blocos de solo prensado estabilizados com geopolímeros.
Severo, C. G. S. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2013 (a)	NaOH, poliacrilato de amônio (usado como dispersante), resíduos do beneficiamento do caulim e do corte do granito.	Avaliar a viabilidade de utilizar resíduos na produção de geopolímeros.
Severo, C. G. S. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2013 (b)	-	Fazer uma revisão de literatura sobre os materiais ativados alcalinamente.
Costa, D. L. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2013	Metacaulim, alumina- α e NaOH.	Verificar a influência da adição de alumina e de sua granulometria na resistência mecânica de um geopolímero.
Gomes, K. C. et al.	Universidade Federal da Paraíba	2013	Metacaulim, resina Epoxy, solo residual e silicato de sódio.	Analisar o potencial de ligação de um geopolímero na adesão de placas de aço.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Santa, R. A. A. B. et al.	Universidade Federal de Santa Catarina	2013	Cinza da queima de carvão mineral, resíduos da indústria de papel, NaOH e silicato de sódio.	Estudar a viabilidade produção de geopolímeros a partir de resíduos industriais.
Bezerra, I. M. T. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2013	NaOH e resíduo da cerâmica vermelha.	Avaliar a influência da concentração do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de um geopolímero.
Pelisser, F. et al.	Universidade do Extremo Sul Catarinense	2013	Metacaulim, NaOH e silicato de sódio.	Caracterizar as propriedades mecânicas e micromecânicas de geopolímeros.
Vassalo, E. A. S.	Universidade Federal de Minas Gerais	2013	Metacaulim e NaOH.	Produzir geopolímeros por meio da ativação alcalina do metacaulim com hidróxido de sódio.
Correia, E. A. et al.	Instituto Federal da Paraíba	2013	Metacaulim, silicato de sódio, fibra de sisal e fibra de folha de abacaxi.	Investigar o desempenho mecânico de compósitos com matriz geopolimérica reforçados com fibras naturais.
Livi, C. N.	Universidade Federal de Santa Catarina	2013	Cinza volante, NaOH, metassilicato de sódio e silicato de sódio.	Desenvolver pastas geopoliméricas analisando a influência de diversos fatores nos produtos finais.
Castaldelli, V. N.	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"	2013	Cinza volante, cinza do bagaço de cana-de-açúcar, escória de alto forno, agregado, NaOH, silicato de sódio, KOH e silicato de potássio.	Avaliar a possibilidade de utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na produção de aglomerantes geopoliméricos.
Nagem, N. F.	Universidade Federal de Minas Gerais	2013	Resíduos da indústria de alumínio, aditivo, metacaulim, pó de carbono, material de enchimento e NaOH.	Produzir geopolímeros a partir de resíduos provenientes da indústria de alumínio.
Pereira, C. E. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2014	Resíduo de bauxita, cinza de casca de arroz, metacaulim e NaOH.	Estudar a melhor composição de um produto geopolimérico por meio de um estudo de dosagens.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Rego, S. R. et al.	Universidade Federal da Paraíba	2014	Metacaulim, silicato de sódio, silicato de potássio, cimento Portland ACIII-E e telhas cerâmicas.	Investigar o uso de material álcali-ativado como adesivo na ligação de sistemas cerâmicos submetidos a ciclos térmicos.
Vargas, A. S. et al.	Universidade Feevale	2014	Cinza volante, NaOH, Ca(OH)_2 e agregado.	Avaliar o processo de desenvolvimento de resistência à compressão em diferentes idades de argamassas geopoliméricas.
Rios, A. C.S. et al.	Universidade Estadual da Zona Oeste	2014	Metacaulim, escória granulada de alto forno, silicato solúvel e KOH.	Comparar as características de um concreto geopolimérico com o de um concreto convencional.
Borges, P. H. R. et al.	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais	2014 (a)	Cimento CII-E, aditivo plastificante, agregados, metacaulim, silicato de sódio e NaOH.	Comparar o processo de obtenção do concreto comum e do geopolimérico em termos de gasto energético e emissão de CO_2 por meio da Análise de Ciclo de Vida (ACV).
Borges, P. H. R. et al.	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais	2014 (b)	Metacaulim, NaOH, silicato de sódio e agregados.	Empregar o modelo de empacotamento de partículas de Andreasen na avaliação de diferentes formulações de concretos geopoliméricos.
Pereira, A. M.	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"	2014	Cimento CPV-ARI, agregado, cinza de casca de arroz, metacaulim, sílica ativa, Ca(OH)_2 , NaOH, KOH, silicato de sódio, carbonato de sódio e cinza do bagaço de cana-de-açúcar.	Verificar a possibilidade de utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na produção de aglomerantes convencionais e geopoliméricos.
Santa, R. A. A. B. et al.	Universidade Federal de Santa Catarina	2015	Cinzas pesadas, NaOH e silicato de sódio.	Preparar geopolímeros a partir de cinzas pesadas provenientes da queima de carvão mineral.

Autor(es)	Instituição	Ano	Materiais Utilizados	Objetivo Principal
Cilla, M. S.	Universidade Federal de São Carlos	2015	Metacaulim, cinza volante, NaOH, silicato de sódio, KOH, silicato de potássio, surfactantes e triglicerídeos.	Desenvolver rotas de processamento para a produção de geopolímeros porosos com porosidade predominantemente aberta.
Livi, C. N.; Repette, W. L.	Universidade Federal de Santa Catarina	2015	Cinza volante e NaOH.	Estudar o efeito nas propriedades mecânicas de diferentes variáveis de produção e de cura de pastas geopoliméricas.
Silva, A. M. et al.	Universidade Federal de Campina Grande	2015	Escória, metassilicato de sódio e NaOH.	Analisar a influência da concentração empregada de NaOH nas propriedades mecânicas de um geopolímero.
Sánchez, M. G. P.	Universidade Federal de Ouro Preto	2015	Argilas cauliníticas, filito, quartzito, lama vermelha e NaOH.	Pesquisar a possibilidade da aplicação de recursos minerais sem valor econômico na produção de materiais para a indústria cerâmica, inclusive por meio da produção de geopolímeros.
Aredes, F. G. M. et al.	Instituto Tecnológico de Aeronáutica	2015	Metacaulim, sílica amorfa e solução de metassilicato de potássio.	Avaliar a influência de diferentes temperaturas de cura na estrutura de geopolímeros à base de metacaulim.

Fonte: Autor.

Com base nas informações, a distribuição geográfica das pesquisas nas diferentes regiões do país é ilustrada na Figura 3.4, sendo contabilizada a instituição do primeiro autor do trabalho.

A Universidade Federal da Paraíba (UFPB) é a instituição com a maior concentração de trabalhos apresentados no Quadro 3.2, representando mais de 17% do total de pesquisas no país, e quase 50% do total de pesquisas das instituições localizadas na região Nordeste.

Figura 3.4 – Distribuição das pesquisas elencadas no Quadro 3.2 nas regiões do país, considerando o primeiro autor do trabalho.



Fonte: Imagem do mapa capturada em página da internet: <http://mapasparacolorir.com.br/mapa-brasil.php>.

Acesso em 14 out. 2015. Edição com as informações sobre as regiões feitas pelo autor.

Dentre as fontes de aluminossilicatos utilizadas pelos diversos autores citam-se o metacaulim, as cinzas volantes, a escória granulada de alto forno, o lodo de papel calcinado, o resíduo de alumínio, os resíduos do beneficiamento do caulim e do corte do granito, o resíduo de cerâmica, a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. O metacaulim foi empregado em mais de 60% do total de trabalhos, reforçando a sua utilização em larga escala como matéria-prima na produção de geopolímeros.

Os ativadores alcalinos mais amplamente empregados foram os tradicionais hidróxido e silicato de sódio, além do hidróxido e silicato de potássio. Como um ativador alcalino adicional e alternativo, Sousa (2011) avaliou a possibilidade de utilização da água de lavagem do biodiesel, resíduo rico em metanol, gerada na produção do combustível. Os resultados mostraram que esse resíduo, obtido de diferentes matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel (óleo de algodão, girassol, pinhão manso, soja, entre outras), tem potencial para ser utilizado como ativador alcalino na produção de materiais geopoliméricos.

Sobre os métodos de ensaio, dada a grande importância das proporções existentes entre os elementos dos materiais na formação geopolimérica, a análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi amplamente empregada para aferição da constituição química nos trabalhos, independentemente dos objetivos propostos. Ensaio muito comuns nos trabalhos citados, para aferir a qualidade do material final, foram a resistência à compressão e a resistência à tração na flexão. Em muitas das pesquisas as características químicas e microestruturais dos produtos geopoliméricos foram avaliadas por meio de ensaios de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesse sentido, Pereira et al. (2005) compararam a microestrutura de um concreto geopolimérico composto de metacaulim, escória granulada de alto forno e silicato de sódio com a de um concreto convencional. As análises permitiram inferir que a microestrutura do concreto geopolimérico é menos porosa e mais homogênea do que a do concreto com cimento Portland, e que apresenta significativo número de microfissuras formadas pelas tensões internas ocorridas na geopolimerização. No trabalho de Bigno (2008), análises de imagens MEV revelaram uma microestrutura compacta e homogênea em todas as pastas geopoliméricas estudadas, havendo uma pequena variação de rugosidade superficial conforme a idade. Na pesquisa de Santa et al. (2013), as imagens obtidas revelaram que amostras produzidas com molaridades baixas apresentaram elevado craqueamento e uma grande quantidade de material que não reagiu. Conforme ocorreu o aumento da molaridade utilizada houve um aumento da reação e a matriz foi mais densa. Pelisser et al. (2013) observaram nas micrografias que aumentando a relação molar de $\text{Na}_2\text{OSiO}_2/\text{NaOH}$ nas amostras, ocorreu um ganho de compacidade, aferindo que a geopolimerização foi favorecida. Exemplos de outros ensaios realizados foram o de massa específica aparente, de área específica superficial, de absorção por imersão em água e de absorção de água por capilaridade.

Algumas pesquisas de autores nacionais atestaram o potencial de menores impactos ambientais acarretados pelo emprego de materiais geopoliméricos.

Borges et al. (2014a) avaliaram, por meio do método de análise de ciclo de vida (ACV), os impactos ocasionados pelos processos de obtenção de um concreto geopolimérico (feito com metacaulim, areia, brita e como solução ativadora, uma mistura de hidróxido de sódio com silicato de sódio, com traço pré-estabelecido) comparado com a de um concreto com cimento Portland (feito com cimento CP II-E, areia, brita, água e aditivo plastificante, com traço pré-estabelecido). Foram consideradas as emissões de CO_2 e a demanda energética de cada um dos processos produtivos para a produção de 1 m^3 de concreto. Os resultados

mostraram que o concreto geopolimérico apresentou um consumo energético 45,8% menor, e uma emissão de CO₂ inferior em 72,4%, quando comparado ao concreto convencional. Os autores também concluíram que o silicato de sódio é o principal emissor de CO₂, além de que durante seu processo produtivo alta quantidade de energia é demandada. Esses resultados corroboram no sentido de tentar eliminar o emprego de silicato de sódio comercial, como pretendido neste trabalho.

Livi (2013), desconsiderando as emissões decorrentes do transporte dos materiais, fabricação e aplicação, observou que uma pasta geopolimérica produzida com cinzas volantes e hidróxido de sódio tem uma emissão estimada de dióxido de carbono equivalente de 0,04 tCO₂. Uma pasta de mesmo desempenho mecânico produzida com cimento Portland, apresentou uma emissão superior em 10 vezes. Ressalta-se que, nesse caso, não foi utilizado silicato de sódio comercial, tido como um dos principais emissores de CO₂ do processo de produção do geopolímero, e as emissões advindas do processo de cura térmica do geopolímero também não foram computadas. Mesmo assim, a ampla diferença de valores apresentados mostra um grande ganho em termos ambientais com o uso de pastas geopoliméricas em comparação àquelas preparadas com cimento Portland.

Outros estudos também apresentaram investigações sobre a incorporação de resíduos, tema principal abordado neste trabalho. Bitencourt et al. (2012) analisaram a possibilidade de incorporação de resíduo de bauxita (lama vermelha) para a fabricação de geopolímeros, uma vez que este possui elevada alcalinidade, além de compostos de silício e alumínio. Trabalhou-se com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} = 1,0$ (M_2O é tido como o resultado da somatória dos óxidos de K₂O e Na₂O, presentes nos materiais utilizados). As percentagens dos componentes na mistura – resíduo de bauxita, metacaulim, água, silicato, KOH e, eventualmente, Ca(OH)₂ – foram diferentes para avaliar a melhor condição de produção. Após 3 dias de cura em condições ambientes, e 5 dias em câmara climática a 50 °C com 100% de umidade relativa, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C, 600 °C e 800 °C), permanecendo sob a temperatura máxima por 2 h. Os resultados mostraram que a adição de resíduo de bauxita em substituição parcial ao metacaulim diminuiu a fluidez no estado fresco, fato que também ocorreu quando foi incorporado o hidróxido de cálcio. As resistências mecânicas mais elevadas, em todas as composições avaliadas, foram alcançadas com o tratamento térmico a 800 °C, apesar de este ter originado considerável retração nas amostras. Nesta condição de cura, composições contendo 49,9% de resíduo de bauxita (sem adição de Ca(OH)₂) permitiram obter resultados

superiores a 25 MPa de resistência à compressão. Os dados apontam o potencial para a utilização do resíduo de bauxita na produção de geopolímeros.

Santa et al. (2013) buscaram informações sobre a viabilidade de se produzir geopolímeros empregando dois diferentes tipos de resíduos industriais como fonte de aluminossilicato – as cinzas volantes da queima de carvão e o lodo de papel calcinado (obtido a partir do processamento de resíduos de papel) – na qual a razão de mistura de cinza volante/lodo de papel calcinado testada foi de 2/1. Foram utilizados hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores alcalinos. A cura foi realizada em temperatura ambiente e a resistência à compressão das pastas moldadas foi avaliada em diferentes idades (1, 7, 28 e 90 dias). A resistência à compressão aferida situou-se entre 10 MPa e 25 MPa, sendo que esta progrediu conforme o aumento na idade das amostras. Os resultados mostraram que a utilização de tais resíduos na produção de geopolímeros se apresentou uma alternativa viável.

Bigno (2008) verificou a possibilidade de substituir o uso de escória granulada de alto forno por cinza de casca de arroz e casca de ovo calcinada como fontes de SiO_2 e CaO , respectivamente, na produção de geopolímeros. Além destes materiais, foram utilizados metacaulim, uma mistura de hidróxido de potássio e silicato de sódio como ativador alcalino, e areia para a produção de argamassa geopolimérica. Diversos testes foram conduzidos, e os resultados mostraram que esta substituição (total ou parcial) gerou um aumento de viscosidade nas pastas, similares perdas de água por secagem e retrações da mesma ordem de grandeza comparadas a uma argamassa preparada com cimento Portland de alta resistência inicial. A resistência à compressão das argamassas produzidas com a pasta geopolimérica foi avaliada nas idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias, sendo a cura feita em temperatura ambiente. Os corpos de prova feitos com metacaulim, cinza de casca de arroz e casca de ovo calcinada (teor de substituição de 100%) atingiram valores médios de 20,7 MPa após 1 dia, enquanto aqueles produzidos com metacaulim e escória granulada de alto forno (referência) apresentaram 23,7 MPa na mesma idade, revelando resultados bem próximos. Todas as diferentes misturas apresentaram ganhos de resistência à compressão com o decorrer da idade. Esse ganho foi mais evidenciado nas amostras com os teores de substituição estudados, inclusive com substituição total, obtendo-se resultados superiores ao da amostra de referência. Aos 90 dias a amostra com 100% de substituição atingiu um valor médio de 62,3 MPa, enquanto que a de referência, na mesma idade, apresentou 52,3 MPa. Concluiu-se que a aplicação destes resíduos agrícolas na fabricação de geopolímeros se mostrou uma opção viável, produzindo um material de baixo custo com alto desempenho mecânico.

O número progressivo de pesquisas recentes no Brasil e em todo o mundo sobre o aglomerante álcali-ativado tem proporcionado uma grande evolução no conhecimento das diversas propriedades deste material. Provavelmente, a crescente preocupação global com o aquecimento elevado do planeta Terra devido à alta concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, que resulta nas mudanças climáticas, seja o grande financiador desse interesse por parte da comunidade científica, desde que a adoção de tecnologias mais limpas e menos impactantes ambientalmente surge como algo imprescindível nas buscas pela diminuição do aquecimento global, e pelo padrão de desenvolvimento sustentável, delineado ainda na década de 1980.

Entretanto, apesar dos benefícios que os materiais geopoliméricos podem ocasionar, ainda encontram de um modo geral diversos entraves para a disseminação e comercialização no campo prático. Duxson et al. (2007a) apontaram, entre outros fatores que dificultam a técnica em escala comercial, a inexistência de uma nomenclatura uniforme para os polímeros inorgânicos, a carência de normas técnicas específicas e de dados quantitativos sobre a durabilidade do material, e a falta de formulações e certificações que garantam matérias-primas (por exemplo: metacaulim, cinza de casca de arroz, etc.) com elevada qualidade e padronização. Duxson e Van Deventer (2009) relataram que há também na indústria do cimento um forte preconceito com os geopolímeros advindo do caráter alcalino do material, tido como um problema pela possibilidade da reação álcali-agregado. Esta reação pode resultar em expansão e fissuras no concreto, acarretando em problemas estruturais. Nesse sentido, todavia, Pouhet e Cyr (2015) mostraram em um recente trabalho que uma argamassa geopolimérica produzida com metacaulim e silicato de sódio apresentou maior resistência à reação álcali-agregado (menor expansão em função de diferentes idades) quando comparada a uma argamassa produzida com cimento Portland. Foi analisada a reação com diferentes tipos de agregados, e apesar da argamassa geopolimérica conter alto teor de álcalis, esta não conduziu à reação.

O conhecimento da tecnologia dos geopolímeros está presente na indústria cimenteira faz, aproximadamente, 50 anos. Neste período, a pesquisa e o desenvolvimento já proporcionaram a superação de diversas barreiras (DUXSON; VAN DEVENTER, 2009). A confirmação do menor potencial de conduzir à reação álcali-agregado comparado ao cimento Portland, certamente é mais um significativo progresso nesse sentido, no qual vários outros deverão ser buscados, a fim de tornar esta tecnologia disponível comercialmente, contendo

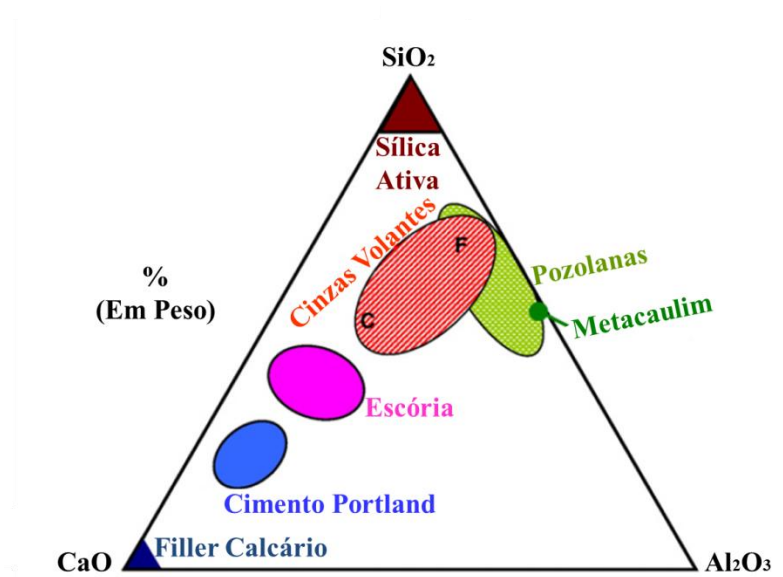
normas próprias, que atestem e assegurem a inserção e aplicação deste produto na construção civil.

3.6 METACAULIM

O caulim é uma argila que se forma por meio da alteração de rochas amorfas e cristalinas (BIGNO, 2008). Tem como principal constituinte a caulinita – um silicato de alumínio hidratado. A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) cuja célula unitária é constituída por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ e sua composição química teórica, em percentagem, é de: SiO_2 : 46,54%; Al_2O_3 : 39,50% e H_2O : 13,96%, com a possibilidade de pequenas variações (LUZ et al., 2008). Também pode conter haloisita e outros minerais do grupo caulinita, além de possuir algumas substâncias na forma de impurezas, como a areia e óxidos de ferro (MME, 2009).

O metacaulim é processado a partir da calcinação em temperaturas moderadas (650 °C - 850 °C) da argila caulim com elevado grau de pureza, sendo este uma pozolana que contém sílica e alumina na forma ativa (SABIR et al., 2001). A Figura 3.5 apresenta o diagrama de fases do metacaulim e de outros materiais cimentícios suplementares considerando o teor de SiO_2 , CaO e Al_2O_3 (LOTHENBACH et al., 2011).

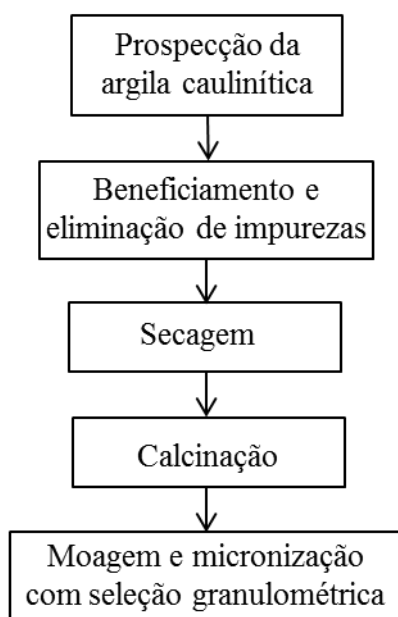
Figura 3.5 – Diagrama das composições SiO_2 , CaO e Al_2O_3 do metacaulim e outros materiais cimentícios suplementares.



Fonte: LOTHENBACH et al. (2011).

O teor de SiO_2 e Al_2O_3 nas pozolanas é usualmente superior a 70%. O metacaulim é classificado no grupo das “pozolanas artificiais”, na categoria dos “materiais calcinados”, já que adquire reatividade pozolânica apenas após o processo de calcinação (SHI et al., 2006). A Figura 3.6 apresenta um fluxograma com a visão geral das etapas de produção do metacaulim, desde a obtenção do caulim e seu tratamento até a moagem, após a etapa de calcinação.

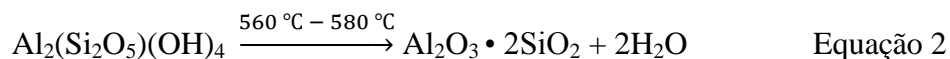
Figura 3.6 – Fluxograma com as etapas de produção do metacaulim.



Fonte: ROCHA (2005).

A etapa de beneficiamento objetiva à remoção de minerais inertes, causando com isso, o aumento na concentração de caulinita (BARATA; ANGÉLICA, 2012). Simplificadamente, esta etapa é composta por: desareamento primário, centrifugação, separação magnética, branqueamento químico, filtragem, redispersão, secagem e ensilagem (BARATA, 1998).

A calcinação altera as propriedades físicas e químicas da caulinita e influencia na atividade pozolânica do produto resultante (NASCIMENTO, 2009). Com temperaturas mais elevadas, o material apresenta maior reatividade; entretanto, utilizando-se temperaturas de calcinação superiores a 900 °C a reatividade diminui (SHI et al., 2006). A reação proveniente da calcinação do caulim é apresentada na Equação 2.



Os efeitos da calcinação nas mudanças estruturais das argilas podem ser divididos em quatro etapas distintas conforme o aumento da temperatura (SHI, 2001 apud SHI et al., p. 60, 2006). A descrição de cada uma destas fases é apresentada pela Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Mudanças estruturais na argila em função das temperaturas de calcinação.

Etapas	Temperatura (° C)	Mudança na estrutura
I	< 180	Perda da aparência e da água adsorvida.
II	180 – 500	Desidroxilação da estrutura da argila.
III	600 – 800	Ruptura dos elos e colapso da estrutura da argila.
IV	900 – 1000	Formação de novas fases de alta temperatura.

Fonte: SHI, 2001 apud SHI et al., p. 60, 2006.

A desidroxilação resulta em colapso e desarranjo da estrutura da argila, sem que ocorra a cristalização dos óxidos resultantes. Este processo torna a argila mais reativa (NASCIMENTO, 2009) e forma a metacaulinita, material de estrutura amorfa, com elevada área específica e instabilidade química (BARATA, 1998).

Ressalva-se que após a calcinação o material deve passar por um processo de moagem para diminuição da granulometria. Quando as partículas apresentam tamanhos inferiores a 5 µm, tem-se o que é comumente denominado de metacaulim de alta reatividade, produto com excelente atividade pozolânica (SOUZA; DAL MOLIN, 2005).

O fato de o metacaulim não ser um resíduo industrial faz deste uma pozolana de desempenho mais seletivo, já que pode contar com um maior controle no seu processo produtivo (reatividade, cor e impurezas). Assim, o consumo e a produção de metacaulim tendem a crescer no mercado mundial (LUZ et al., 2008).

O emprego de metacaulim como uma adição mineral nos produtos de fibrocimento conduz a menor perda de cimento durante o processo de produção e a um ganho de resistência mecânica, aliada as menores permeabilidade e absorção de água no produto final. Nas argamassas, o metacaulim realça e melhora as características mecânicas e

reológicas no estado fresco, além de diminuir as retrações da argamassa aplicada, já que funciona como um retentor de água. Pode ser utilizado também nos grautes (concreto de elevada fluidez), onde melhora as características mecânicas e de durabilidade, além de contribuir em propriedades no estado fresco que são características do material, como alta fluidez e homogeneidade. Outros exemplos de aplicações dadas ao metacaulim são em caldas cimentícias, plásticos, polímeros e fibras cerâmicas (ROCHA, 2005). Também pode ser empregado como adição em concretos. Sua utilização é de interesse crescente face às propriedades geradas como o aumento da durabilidade ao ataque químico e intempéries, à redução da porosidade e ao aumento da resistência mecânica no curto e longo prazos nos materiais finais (LUZ et al., 2008).

Estima-se que o sistema quimicamente mais simples no qual os geopolímeros são formados seja a ativação alcalina do metacaulim. Alguns fatores como o tamanho da partícula, pureza e a cristalinidade da caulinita originária são variáveis conforme a fonte adquirida, sendo cada um destes intervenientes na qualidade do produto final, quando se emprega o metacaulim para a produção de geopolímeros (PROVIS et al., 2009).

Vassalo (2013) avaliou o efeito de diferentes molaridades (12, 15 e 18 mol/L) e condições de cura (temperatura ambiente e 85 °C) em pastas obtidas pela ativação alcalina do metacaulim com NaOH. Os resultados mostraram que nas amostras submetidas à cura ambiente, aquela com 12 mol/L gerou o maior ganho de resistência à compressão, variando de, aproximadamente, 6 MPa aos 7 dias a 11,5 MPa aos 28 dias de idade; com 15 mol/L houve um incremento limitado na resistência à compressão (cerca de 5,5 MPa aos 7 dias e 5,8 MPa aos 28 dias), enquanto com 18 mol/L uma ligeira queda nessa propriedade foi constatada em função da idade (próximo a 3,5 MPa aos 7 dias e 3,2 MPa aos 28 dias). Quando curada em estufa, a amostra com 12 mol/L, apresentou uma resistência à compressão mais considerável nas primeiras idades (superior a 9 MPa aos 7 dias), mas aos 28 dias os resultados obtidos situaram bem próximos aos de cura ambiente (próximo a 11,5 MPa); com 15 mol/L uma diminuição na resistência à compressão foi observada (superior a 9 MPa aos 7 dias e ligeiramente superior a 8 MPa aos 28 dias), enquanto nas amostras com 18 mol/L foi observado o maior incremento nessa propriedade em função do tempo (cerca de 4,5 MPa aos 7 dias e 7,5 MPa aos 28 dias). Pode-se concluir que em termos de resistência à compressão, nas condições adotadas no trabalho, a concentração de 12 mol/L do ativador alcalino se mostrou a mais favorável na produção de pastas geopoliméricas com metacaulim, independentemente do tipo de cura adotado.

Uma das desvantagens do emprego de metacaulim na produção de geopolímeros é que qualquer excesso de ativador pode conduzir ao desenvolvimento de eflorescência, sendo este efeito mais comum nos geopolímeros gerados a partir de metacaulim do que naqueles produzidos com cinzas volantes (PROVIS et al., 2009). Ademais, análises de imagens de microestrutura permitem verificar que o geopolímero produzido com metacaulim contém proporções de aluminossilicato que não reagiram. A quantidade de material que não reagiu é variável entre as amostras, e se espera que nestes produtos ocorram efeitos negativos em suas propriedades mecânicas, correspondentes a esses teores de vazios, já que podem atuar como um ponto de defeito na estrutura (DUXSON et al., 2005).

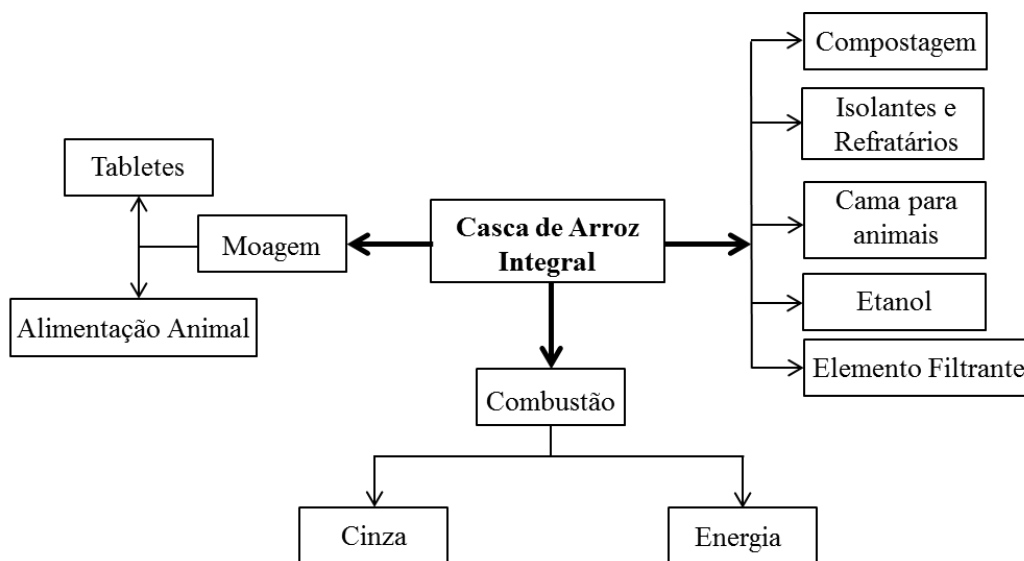
3.7 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

O arroz é um dos alimentos mais consumidos no mundo, devido principalmente ao seu baixo custo e a seu valor nutricional (POUEY, 2006). Estima-se que deva ser adicionado ao mercado mundial aproximadamente 10 milhões de toneladas de arroz por ano a fim de atender à demanda do cereal (SILVA, 2009). Atualmente, projeta-se que a utilização mundial de arroz seja da ordem de 500,5 milhões de toneladas (FAO, 2015).

Um dos subprodutos do beneficiamento e processamento do arroz é a casca (SILVA, 2009), um invólucro natural que se forma em volta do grão durante o seu crescimento, considerado um resíduo agrícola sólido de ampla disponibilidade em países produtores de arroz (APRIANTI et al., 2015). Essa cobertura externa do grão é equivalente a 20% em peso do arroz produzido (ASAVAPISIT; RUENGRIT, 2005) tratando-se de um material fibroso, formado principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico, que possui grande volume e baixa densidade (DELLA et al., 2005).

A casca de arroz quando despejada em aterros, além de cobrir uma elevada área, pode ser auto incinerada, espalhando assim as cinzas provenientes da combustão numa grande extensão e causando problemas ambientais significativos (APRIANTI et al., 2015) já que essas cinzas apresentam determinado teor de carbono residual que é um poluente para o solo (FOLETTTO et al., 2005). É um resíduo gerado em grande quantidade e que resiste à degradação natural (KUSBIANTORO et al., 2012). A Figura 3.7 apresenta algumas das formas de utilização da casca de arroz.

Figura 3.7 – Algumas das utilizações da casca de arroz.



Fonte: SILVA (2009).

Por apresentar elevado poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), a casca de arroz é bastante utilizada na cogeração de energia (biomassa) ou como geradora de calor e vapor por meio de sua queima, sendo considerada como o resíduo vegetal com maior geração de cinzas ao ser queimado (BIGNO, 2008). Essa cinza gerada é denominada de cinza de casca de arroz (CCA).

A CCA pode ser uma pozolana desde que seja processada de forma adequada (SILVA, 2009). A produção de sílica pode então ser uma das alternativas para a destinação ambientalmente correta das cinzas provenientes da queima da casca de arroz (DELLA et al., 2005). Esta sílica pode ser amorfa ou cristalina (ASAVAPISIT; RUENGRIT, 2005), mostrando maior valor econômico a cinza que contenha alto teor de sílica amorfa e baixo teor de carbono (BIGNO, 2008).

As propriedades da sílica proveniente da CCA variam conforme a temperatura e o tempo de queima (CHIANG et al., 2009). Com um controle no processo de combustão, pode obter-se CCA com um teor de sílica superior a 90%, sendo a maior parte desta de natureza amorfa (MELLADO et al., 2014). Essa quantidade de sílica presente na cinza é também influenciada por diversos fatores oriundos ainda na plantação do arroz (variedade, clima, solo, etc.) (SILVA et al., 2009).

Algumas das alternativas estudadas para a utilização destas cinzas resultantes da queima da casca de arroz são na forma de pozolanas em cimentos, concretos e argamassas, na fabricação de vidros, tijolos prensados, porcelanas, isolantes térmicos (POUEY, 2006), como carga em polímeros, suporte de catalisadores metálicos, adsorventes, na produção de carvão de silício, entre outros (FOLETTTO et al., 2005).

Pouey (2006) avaliou que diversos fatores ligados à CCA (tipo de cinza e de beneficiamento, granulometria, entre outros) influenciam na resistência à compressão de argamassas. Em idades iniciais, as amostras de referência (sem CCA) mostraram desempenho superior de resistência à compressão; porém, em longas idades as amostras com adições de CCA exibiram resultados mais significativos nessa propriedade, evidenciando o efeito pozolânico das adições.

Tratando-se de geopolímeros, diversos fatores tais como a alcalinidade, duração da cura, tamanho das partículas, entre outros, são intervenientes na qualidade do produto feito com CCA (HE et al., 2013).

Bouzón et al. (2014) estudaram diferentes tempos de fervura de uma mistura de CCA, NaOH e água em um sistema de refluxo com o objetivo de dissolver a sílica presente na CCA e assim se utilizar deste produto como substituto ao silicato de sódio comercial na produção de argamassas geopoliméricas. O trabalho mostrou que a efetividade do processo depende do tempo em que o material permanece submetido ao sistema de refluxo, sendo que após 60 min verificou-se que aproximadamente 80% das amostras já tinham sido dissolvidas, aumentando a concentração de sílica dissolvida. As argamassas geopoliméricas foram feitas com o silicato de sódio produzido em sistema de refluxo e continham o resíduo de catalisador de craqueamento catalítico fluido (FCC) como fonte de aluminossilicatos, sendo curadas a 65 °C durante 1 dia. Os resultados mostraram resistências à compressão entre 31 MPa e 41 MPa, sendo algumas destas muito similares às aquelas alcançadas pelas argamassas produzidas com silicato de sódio comercial (40,9 MPa).

3.8 LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)

A Lei Federal nº 11.445 de 2007 que estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico no Brasil, define que o abastecimento público de água potável é um dos itens que constituem os serviços de esgotamento sanitário básicos no país, sendo que este se

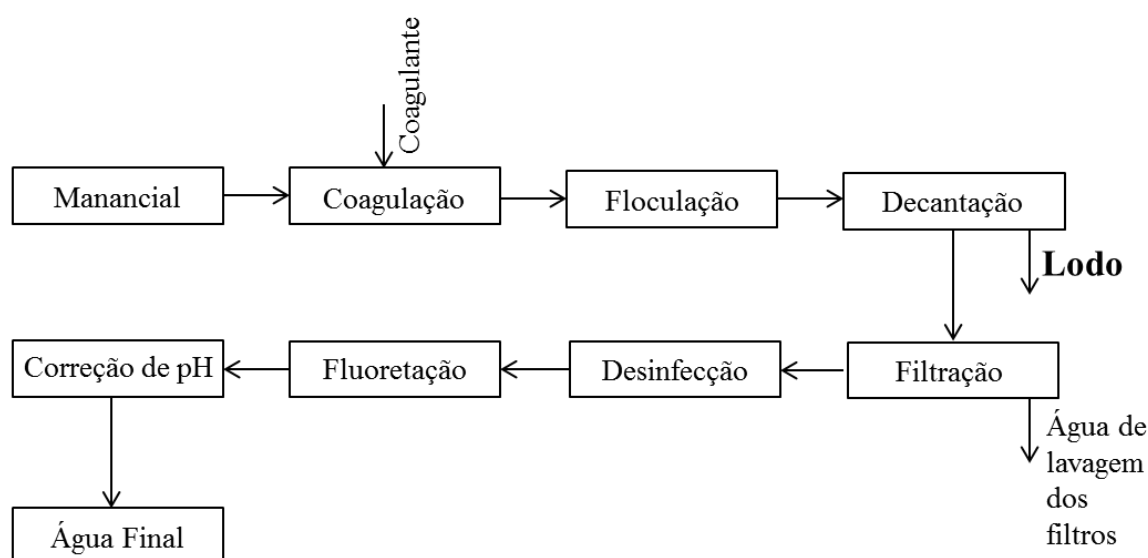
trata de um conjunto de procedimentos que visam garantir a distribuição de água com uma qualidade em níveis seguros para o consumo humano (BRASIL, 2007).

A estação de tratamento de água (ETA) é a unidade na qual a água bruta captada nos mananciais é tratada, a fim de alcançar os requisitos de qualidade exigidos pelas resoluções vigentes para posterior distribuição na rede.

A retirada de impurezas coloidais e em suspensão presentes na água bruta é necessária para a potabilização da água (BIDONE et al., 2001).

A Figura 3.8 mostra as etapas de tratamento de uma estação convencional (ciclo completo). O sistema convencional é o sistema mais amplamente empregado no Brasil, uma vez que representa 69,2% do volume total de água tratada e distribuída por rede no país (IBGE, 2008).

Figura 3.8 – Esquema com as etapas de uma ETA do tipo convencional.



Fonte: Autor.

As partículas indesejáveis presentes na água bruta sofrem na ETA reações químicas (coagulação) e operações físicas (floculação/sedimentação/flotação) para a formação de um agregado com maiores dimensões, propício para a remoção, denominado de lodo (CORDEIRO, 2001), que representa em volume de 0,3% a 1,0% da água tratada (HOPPEN et al., 2005).

A geração desse resíduo nos processos de tratamento, ainda atualmente, permanece como inevitável. Frequentemente, os custos de manuseio do lodo gerado representam uma parcela significativa de todos os custos de operação da ETA, e estes tendem a aumentar devido às regulamentações cada vez mais restritivas (BABATUNDE; ZHAO, 2007).

No Brasil, a maioria dos municípios ainda negligencia a destinação final deste resíduo, descartando-o em corpos hídricos (IBGE, 2008). Tal prática pode provocar inúmeros danos ambientais nos corpos de águas receptores, já que ocasiona a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido e o aumento na concentração de alumínio, uma vez que muitas das estações utilizam coagulantes à base deste elemento (SOUZA, 2006). Desta maneira, uma parte dos próprios benefícios alcançados pelo tratamento da água acaba sendo anulado.

3.8.1 Geração e caracterização

Alguns fatores influenciam diretamente a quantidade da geração de lodo por determinada ETA, dentre os quais se citam: as partículas presentes na água bruta (que refletem cor e turbidez a água), a concentração dos produtos químicos aplicados ao tratamento, o tempo em que o lodo permanece nos tanques, a forma de limpeza dos mesmos, a eficiência da sedimentação, dentre outros (CORDEIRO, 2001).

Por meio da NBR 10004 (ABNT, 2004) o lodo é classificado como “resíduo sólido”, sendo inserido na classe IIA – não perigoso, não inerte – uma vez que os ensaios de classificação apontam alguns elementos solubilizados em níveis acima dos requeridos pela classificação de inerte. Trata-se de um fluido não newtoniano (não possui uma viscosidade constante), volumoso e tixotrópico, passando de um estado semelhante a um gel, quando em repouso, para o estado relativamente fluído quando agitado (ANDREOLI et al., 2006).

O lodo possui uma grande quantidade de água (normalmente superior a 95%) além de partículas do solo e de outros subprodutos gerados pela adição de produtos químicos (CORDEIRO, 2001). Comumente apresenta baixa concentração de matéria orgânica (entre 5% e 25%), variando conforme a concentração dos compostos orgânicos da água bruta que tende a ser mais elevada no período de chuvas. Existe uma carência de informações consistentes sobre as características sanitárias deste (presença de agentes patógenos)

(ANDREOLI et al., 2006). Conforme Haak (2011, p. 50) “*os seus principais constituintes são sílica, alumínio, ferro, titânio, cálcio, magnésio, manganês, além de algas, bactérias e vírus*”.

A caracterização do resíduo gerado é essencial na tomada de decisão quanto aos métodos de gerenciamento e destinação final. O teor de sólidos, dado em percentagem, tem sido a principal forma de caracterizar o lodo (GUIMARÃES, 2007).

3.8.2 Tratamento, desaguamento e destinação final

Os processos de tratamento de lodo visam, basicamente, à redução do volume de material a ser disposto, por meio da remoção gradativa da água e aumento na concentração de sólidos (BIDONE et al., 2001).

O adensamento ou espessamento pode ser necessário como etapa inicial de um sistema para remoção da água, já que alguns métodos de desidratação exigem um teor mínimo de sólidos para o funcionamento mais eficiente (GUIMARÃES, 2007). O adensamento se trata de um mecanismo que objetiva reduzir o volume de lodo por meio da concentração de sólidos. Pode ser realizado por gravidade, flotação ou equipamentos mecânicos (adensador de esteiras e centrífugas). Após esta etapa o lodo deve atender aos requisitos mínimos (teor de sólidos adequado) recomendados pelos equipamentos de desidratação (HAAK, 2011).

Entre os métodos de desidratação ou desaguamento mais comuns, citam-se os naturais – em lagoas ou leitos de secagem – e os mecânicos – em centrífugas, filtros a vácuo, filtros-prensa de placas ou de esteiras, concentradores por gravidade de dupla célula e leitos de secagem a vácuo (BIDONE et al., 2001).

Os sistemas naturais não demandam altos investimentos em implantação, operação e manutenção, porém, requerem grandes áreas para implementação. Já os mecânicos, que exigem áreas menores, normalmente implicam altos custos de implantação, operação e manutenção. A escolha do tipo de sistema a ser utilizado depende então da análise de um conjunto de fatores como, por exemplo, a disponibilidade e custo de área necessária para implantação, as condições climáticas do local, custo dos equipamentos e preparo de recursos humanos para operação (ACHON et al., 2008).

Após o processo de desidratação o lodo pode ser disposto em aterros sanitários ou incinerado, entre outros diferentes destinos. Novas alternativas têm sido estudadas nas quais o lodo é utilizado ou transformado em produtos úteis para a sociedade. Nesse sentido, surge a

adição de lodo em materiais cerâmicos como tijolos e telhas como uma opção de interesse (TEIXEIRA et al., 2011).

O lodo de ETA tem características interessantes (componentes argilo-minerais) e outras prejudiciais (matéria orgânica e umidade elevada) para incorporação à massa cerâmica em quantidades excessivas, havendo a necessidade de serem efetuados ajustes no processo de produção quando este for adicionado. A dosagem de lodo aplicada é um fator de interesse já que pode modificar as propriedades mecânicas, de retração e de absorção de água do produto final (INGUNZA et al., 2006).

Considerando-se normas técnicas brasileiras, Teixeira et al. (2011) concluíram que a adição de 10% de lodo de ETA na matéria-prima cerâmica para temperaturas de queima inferiores a 1000 °C permite a produção de um material de qualidade e, que acima desta temperatura, até 20% de lodo pode ser incorporado na massa para fabricação de tijolos e telhas.

Hoppen et al. (2005) estudaram a possibilidade de adição de lodo de ETA em concreto, averiguando que sob as condições e parâmetros adotados na pesquisa, os traços de concreto contendo até 5% de lodo apresentaram conformidade para serem aplicados na fabricação de artefatos, blocos, peças de concreto e na construção de pavimentos rígidos, enquanto em dosagens mais elevadas a utilização é restringida a aplicações em que a trabalhabilidade não seja um parâmetro primordial, como para peças decorativas, calçadas e pavimentos residenciais. Além de ser uma forma de imobilização e co-disposição do lodo, a técnica geraria reduções significativas no consumo de agregados naturais e cimento.

Souza (2006) verificou que a substituição de até 4% do agregado miúdo por lodo de ETA na produção de concretos apresentou resultados satisfatórios em termos de resistência à compressão axial.

Outra técnica que tem sido pesquisada nos últimos anos é a aplicação controlada de lodo por espargimento no solo, tendo a finalidade de fertilizante agrícola ou em recuperação de áreas degradadas por atividades de mineração (BIDONE et al., 2001).

Waijarean et al. (2014a) pesquisaram a viabilidade de um novo aglomerante fabricado a partir de lodo gerado em uma estação de tratamento de água como fonte de aluminossilicatos para sintetizar geopolímeros. O lodo foi calcinado em três diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C e 900 °C) pelo período de 1 h, para avaliação da necessidade de um pré-tratamento. O ativador alcalino usado foi o NaOH. As proporções de $\text{Na}_2\text{O}:\text{Si}_2\text{O}$ e

$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ foram constantes, sendo respectivamente iguais a 0,25 e 1,78. As misturas foram curadas em temperatura ambiente e a resistência à compressão foi avaliada em 4 diferentes idades: 7, 14, 28 e 60 dias. Os resultados mostraram que sem a calcinação prévia o lodo não apresentou ganho de resistência em idades iniciais (0,76 MPa após 60 dias). Das amostras com calcinação prévia, concluiu-se que aquela obtida após o aquecimento a 800 °C foi a melhor faixa de temperatura para todas as quatro idades ensaiadas, alcançando a resistência à compressão de 9 MPa aos 60 dias. Sob essa condição, ocorreram reações que aumentaram a reação de geopolimerização entre o lodo e o hidróxido de sódio.

Reforçam a validade da proposta deste trabalho: a produção do metacaulim em temperaturas de calcinação bem inferiores às requeridas pelo cimento Portland, a geração crescente dos dois resíduos descritos e a necessidade premente de formas de destinação final para os mesmos dentro dos parâmetros ambientais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho são baseados na possibilidade já explorada por vários autores, conforme apresentado em diversos pontos deste texto, de utilizar-se um resíduo aluminossilicato na produção de componentes para a construção civil a partir da ativação alcalina, dispensando-se, deste modo, a utilização do cimento Portland, aglomerante amplamente empregado e causador de consideráveis impactos ambientais negativos durante a sua produção.

Desta forma, foi inicialmente empregado o metacaulim, já muito difundido na literatura como matéria-prima fonte de aluminossilicatos na produção do aglomerante álcali-ativado. A partir do uso de metacaulim, tendo a CCA como fonte de sílica adicional ao meio, foram analisados os efeitos ocasionados em algumas das propriedades finais de compósitos álcali-ativados, decorrentes da substituição parcial de metacaulim por lodo de ETA, resíduo que no Brasil ainda é vastamente disposto em aterros sanitários com um custo elevado, além do dano ambiental causado por tal operação.

4.1 MATERIAIS

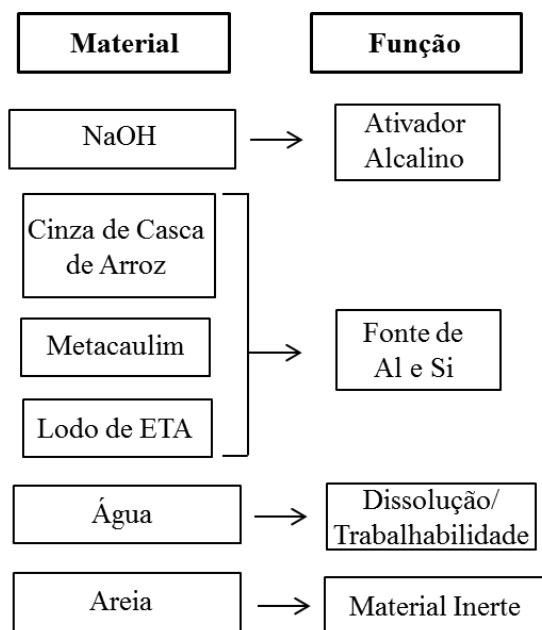
Foram empregados nesta pesquisa: o hidróxido de sódio, a cinza de casca de arroz, a água, o metacaulim, o lodo proveniente do processo de tratamento de água e a areia. A Figura 4.1 mostra as funções principais de cada material nas misturas.

4.1.1 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio empregado foi da marca “Búfalo”, da empresa Búfalo Indústria de Produtos Químicos Ltda. É comercializado em escamas, e sua pureza foi determinada no Laboratório de Saneamento (LABSAN) da UNICAMP por meio de um método de volumetria de neutralização empregando biftalato de potássio (0,1 Normal) como padrão primário e fenolftaleína como um indicador de titulação, sendo constatado que a pureza do produto era de 100%.

Cumprе ressaltar de que se trata de um material sem nenhum tipo específico de restrição ou controle para a aquisição.

Figura 4.1 – Material com sua respectiva função principal nas misturas.



Fonte: Autor.

4.1.2 Água

A água utilizada para a produção das pastas e argamassas foi a fornecida pelo sistema de abastecimento público da cidade de Campinas/SP.

4.1.3 Metacaulim

O metacaulim empregado foi o da marca “Metacaulim HP ULTRA”, fornecido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda. Algumas das características físicas deste são mostradas na Tabela 4.1 e na Figura 4.2.

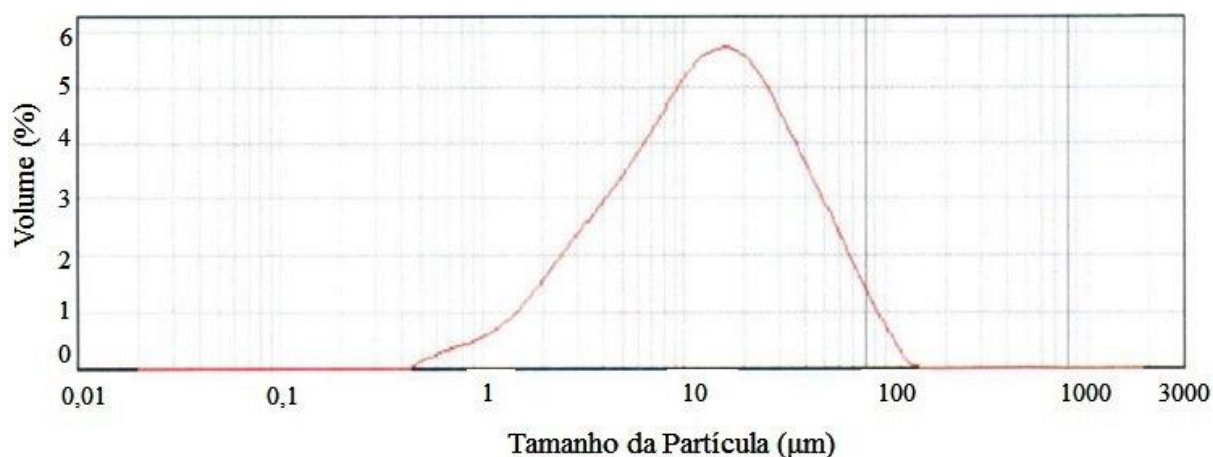
Tabela 4.1 – Características físicas do metacaulim.

Propriedade	Valor Obtido	Referência
Massa unitária (kg/m ³)	496	NBR MB 3468 (ABNT, 1991)*
Massa específica (kg/m ³)	2570	NBR NM 23 (ABNT, 2001)*
Área superficial BET (m ² /g)	22,3	-
Diâmetro médio (µm)	20,4	-

* Ensaio adaptado.

Fonte: Dados do autor.

Figura 4.2 – Curva granulométrica do metacaulim.



Fonte: Dados do autor.

A área superficial, o tamanho de partícula e a análise química quantitativa em teor de óxidos do metacaulim, da cinza de casca de arroz, e do lodo de ETA empregados foram determinados.

Para a análise da área superficial, utilizou-se um equipamento de adsorção física de nitrogênio (Analisador de Área Superficial Quantachrome NOVA 4200), sendo o cálculo realizado pelo método BET.

Para verificação do tamanho de partícula as amostras foram dispersas em água deionizada e as dispersões obtidas mantidas em banho ultrassom (100 W de potência) por 5 minutos. Uma alíquota dessas foi ensaiada em um analisador de tamanho de partícula por espalhamento estático de luz com rotação de 1750 RPM na unidade de dispersão (equipamento: Malvern – Mastersizer 2000).

A análise química quantitativa em teor de óxidos foi estabelecida por Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando-se um espectrômetro da marca Shimadzu XRF 1800 (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Composição química dos materiais por FRX.

Óxidos (%)	Material		
	Metacaulim	CCA	Lodo ETA
SiO ₂	58,56	96,20	34,92
Al ₂ O ₃	34,11	0,14	34,11
K ₂ O	2,84	1,81	1,76
Fe ₂ O ₃	1,98	0,06	7,19
TiO ₂	1,50	-	0,79
MgO	0,80	0,33	0,61
P ₂ O ₅	0,08	0,58	0,50
CaO	0,05	0,55	1,26
SO ₃	-	-	0,34
Br	-	0,01	-
Cl	-	-	0,24
MnO	-	0,28	0,13
Cr ₂ O ₃	-	-	0,03
ZrO ₂	0,04	-	0,02
ZnO	-	-	0,02
SrO	-	-	0,01
NiO	-	-	0,01
CHON*	-	-	17,98

* Representa uma estimativa da matéria orgânica presente na amostra.

Fonte: Dados do autor.

4.1.4 Cinza de Casca de Arroz (CCA)

A CCA foi fornecida pela empresa Sílica Verde do Arroz Ltda. É denominada comercialmente de “Silcca Nobre” ou “sílica da casca de arroz (SCA)”. Salienta-se que esse produto é proveniente da casca *in natura* que passou por um processo de queima controlada em um sistema de combustão via leito fluidizado, de modo a se obter cinzas com coloração mais próxima à do cimento e elevado teor de sílica amorfa (PILECCO NOBRE, 2015). Algumas das suas características físicas são apresentadas na Tabela 4.3 e na Figura 4.3.

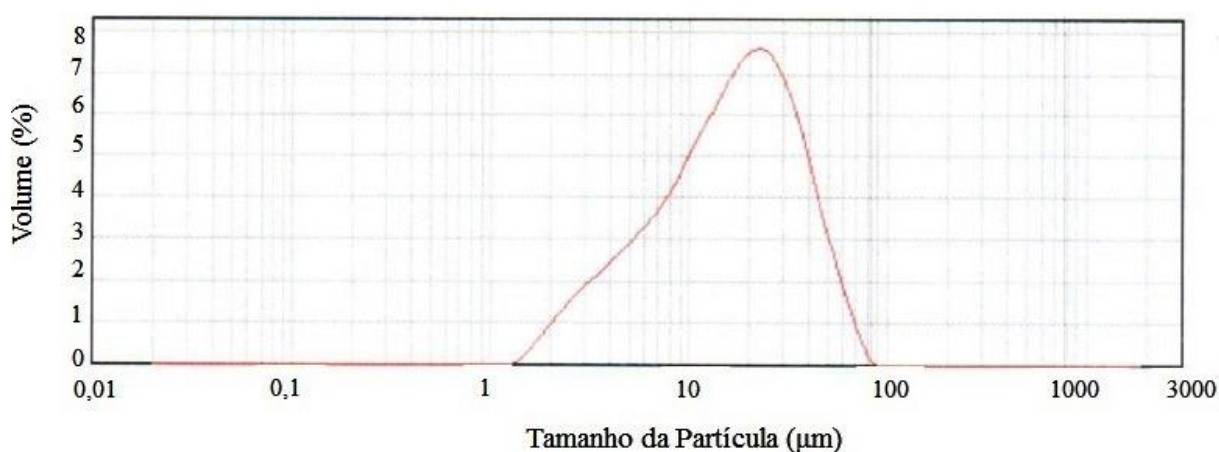
Tabela 4.3 – Características físicas da CCA.

Propriedade	Valor Obtido	Referência
Massa unitária (kg/m ³)	473	NBR MB 3468 (ABNT, 1991)*
Massa específica (kg/m ³)	2140	NBR NM 23 (ABNT, 2001)*
Área superficial BET (m ² /g)	6,5	-
Diâmetro médio (µm)	20,4	-

* Ensaio adaptado.

Fonte: Dados do autor.

Figura 4.3 – Curva granulométrica da CCA.



Conforme descrito, o NaOH, a CCA e o metacaulim empregados são produtos industrializados e comercializados, de forma a possuírem um maior controle de qualidade e serem de fácil aquisição, facilitando a disseminação e aplicação da técnica proposta.

4.1.5 Lodo de ETA

O lodo empregado foi proveniente da estação de tratamento de água – ETA III e IV da cidade de Campinas/SP, gerida pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento – SANASA.

A água utilizada na ETA foi proveniente do rio Atibaia, corpo hídrico que fornece 95% do total de água bruta que é captada, tratada e distribuída no município de Campinas (SANASA, 2015). O rio Atibaia está inserido na bacia hidrográfica do rio Piracicaba, que

conjuntamente com as bacias dos rios Capivari e Jundiá, formam a bacia do PCJ. Esta área, com os respectivos corpos hídricos e os municípios inseridos nessa delimitação geográfica, é apresentada na Figura 4.4, que está disponível na página do consórcio intermunicipal das bacias dos rios PCJ na internet. Trata-se, no geral, de uma região com municípios altamente povoados e industrializados.

Figura 4.4 – Bacia hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ).



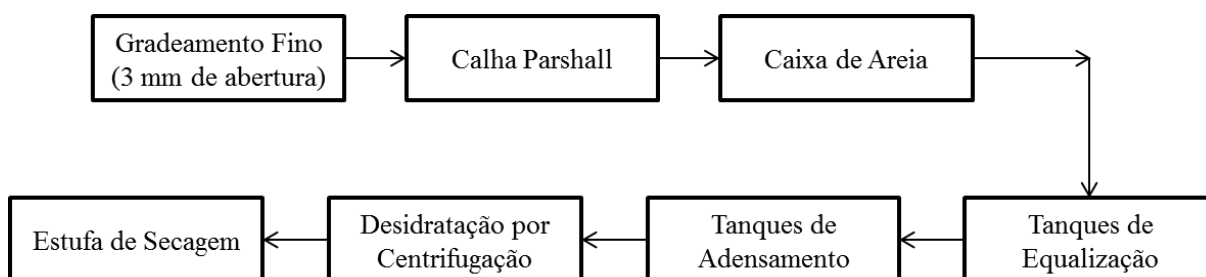
Fonte: CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DAS BACIAS DOS RIOS PCJ (2015).

Para o tratamento da água bruta captada do rio, a ETA utiliza o sistema convencional (ciclo completo), sendo o cloreto de polialumínio (PAC) empregado como coagulante. O lodo gerado no tanque de decantação passa por um processo de tratamento em uma estação de tratamento de lodo (ETL), sendo este sistema composto pelas diferentes etapas mostradas na Figura 4.5. Após a centrifugação, o teor de sólidos do lodo passa a ser de, aproximadamente, 30%. Após a estufa de secagem, esse valor é entre 60% e 90% de sólidos. Uma amostra deste resíduo pós-tratamento (após estufa de secagem) foi coletada para o desenvolvimento desta pesquisa.

O lodo recolhido foi desagregado, pulverizado e peneirado em peneira com abertura de malha 0,590 mm, e então homogeneizado manualmente, sendo este material

utilizado para o desenvolvimento deste trabalho. Algumas das características físicas do lodo são apresentadas na Tabela 4.4 e na Figura 4.6. O ensaio de FRX mostrou que 17,98% da composição do lodo empregado é matéria orgânica.

Figura 4.5 – Etapas da estação de tratamento de lodo da ETA.



Fonte: Autor.

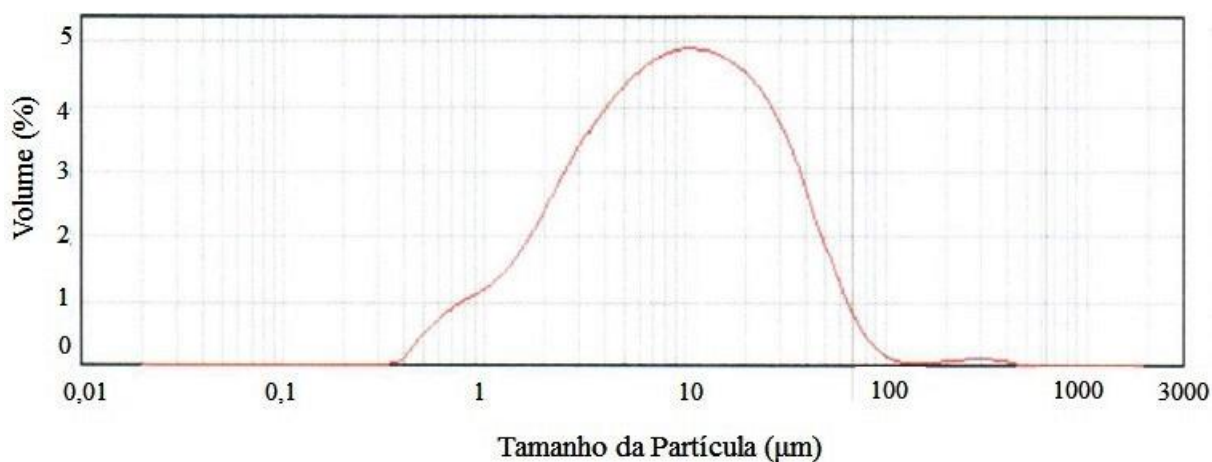
Tabela 4.4 – Características físicas do lodo de ETA.

Propriedade	Valor Obtido	Referência
Massa unitária (kg/m ³)	748	NBR MB 3468 (ABNT, 1991)*
Massa específica (kg/m ³)	2540	NBR NM 23 (ABNT, 2001)*
Área superficial BET (m ² /g)	57,4	-
Diâmetro médio (µm)	15,5	-

* Ensaio adaptado.

Fonte: Dados do autor.

Figura 4.6 – Curva granulométrica do lodo de ETA.



Fonte: Dados do autor.

Com o objetivo de avaliar se esse o lodo teria algum potencial de representar perigo à saúde humana, fez-se a análise de contagem de coliformes totais e da bactéria da espécie *Escherichia coli*, que é vastamente empregada como um indicativo de contaminação fecal. Os resultados desta análise biológica mostraram que a manipulação do material tem baixo potencial de causar algum dano à saúde humana por presença de agentes patogênicos, permitindo assim a continuidade do trabalho sem que fosse necessário utilizar-se uma etapa prévia de desinfecção (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Resultados de coliformes totais e *E. coli* do lodo de ETA.

Parâmetro	Valor Obtido	Referência
Coliformes Totais	4,82 NMP*/g de lodo seco	STANDARD METHODS, 2012
<i>E. coli</i>	< 1,0 NMP*/g de lodo seco	STANDARD METHODS, 2012

*NMP: Número Mais Provável.

Fonte: Dados do autor.

Para o ensaio apresentado foi utilizado o método denominado de 9223 B – teste para coliformes utilizando o substrato enzimático cromogênico e fluorogênico ONPG/MUG (STANDARD METHODS, 2012). Como o método descrito é indicado para análises líquidas, para a determinação da fração de solução sólido/líquido a ser adotada foi feita uma adaptação da norma técnica L5.406 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, considerando seu oitavo item “determinação de coliformes termotolerantes em amostras sólidas ou semi-sólidas” (CETESB, 2007). Para o desenvolvimento do sistema Colilert® previsto no método foi utilizado o substrato da marca IDEXX, a cartela Quanti-Tray/2000 e a seladora Sealer - Model 2x da marca IDEXX.

4.1.6 Areia

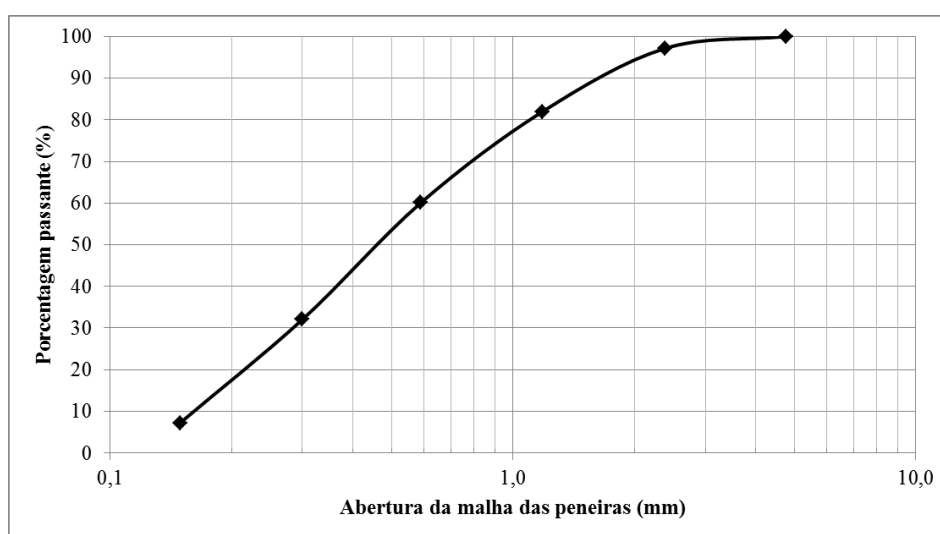
Areia natural de leito de rio utilizada na região de Campinas foi empregada como agregado miúdo. A fim de eliminar materiais sólidos grosseiros (folhas, galhos, etc.) este material foi peneirado nas peneiras de aberturas de malhas 6,350 mm e 4,760 mm. A Tabela 4.6 apresenta as características físicas da areia, e a Figura 4.7 apresenta a curva granulométrica (os dados que originaram a curva granulométrica são apresentados no Apêndice A).

Tabela 4.6 – Características físicas da areia.

Propriedade	Valor Obtido	Referência
DMC (mm)	2,4	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
Módulo de finura	2,2	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
Massa específica (kg/m ³)	2620	NBR NM 52 (ABNT, 2009)

Fonte: Dados do autor.

Figura 4.7 – Curva granulométrica da areia.



Fonte: Dados do autor.

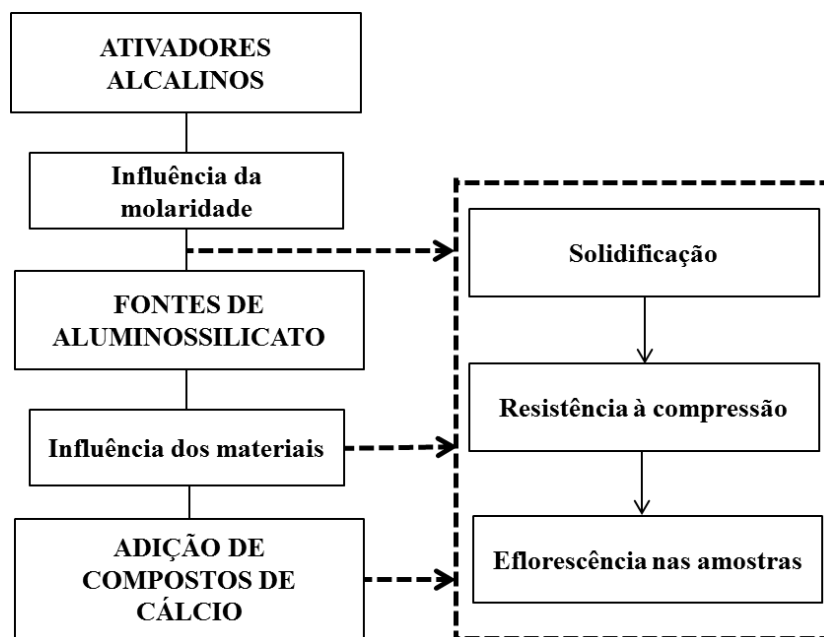
4.2 DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO AGLOMERANTE

Deve-se ressaltar que a metodologia deste trabalho foi elaborada por meio de revisão de literatura, concomitantemente com a realização de experimentos preliminares desenvolvidos ao longo de onze meses, os quais proporcionaram todo um conjunto de conhecimentos acerca das diversas variáveis e sobre os meios de como a pesquisa seria conduzida. Desta forma, este tópico apresenta um resumo dos passos iniciais que definiram a metodologia experimental utilizada no presente trabalho.

Diferentes misturas foram ensaiadas, sendo utilizada uma ampla gama de materiais, tratando-se, principalmente, de resíduos derivados de atividades agrícolas, industriais, de construção civil e do saneamento básico (Apêndice B). Avaliou-se o efeito das diferentes concentrações dos ativadores alcalinos em diferentes composições de materiais,

além da incorporação de cal hidratada, a fim de estudar a influência da adição de compostos ricos em cálcio. A qualidade dos produtos finais era aferida primeiramente por meio da solidificação, e então pela resistência à compressão e pela observação de surgimento de eflorescência em idades mais avançadas. A Figura 4.8 ilustra essa etapa.

Figura 4.8 – Síntese das atividades iniciais desenvolvidas em laboratório.



Fonte: Autor.

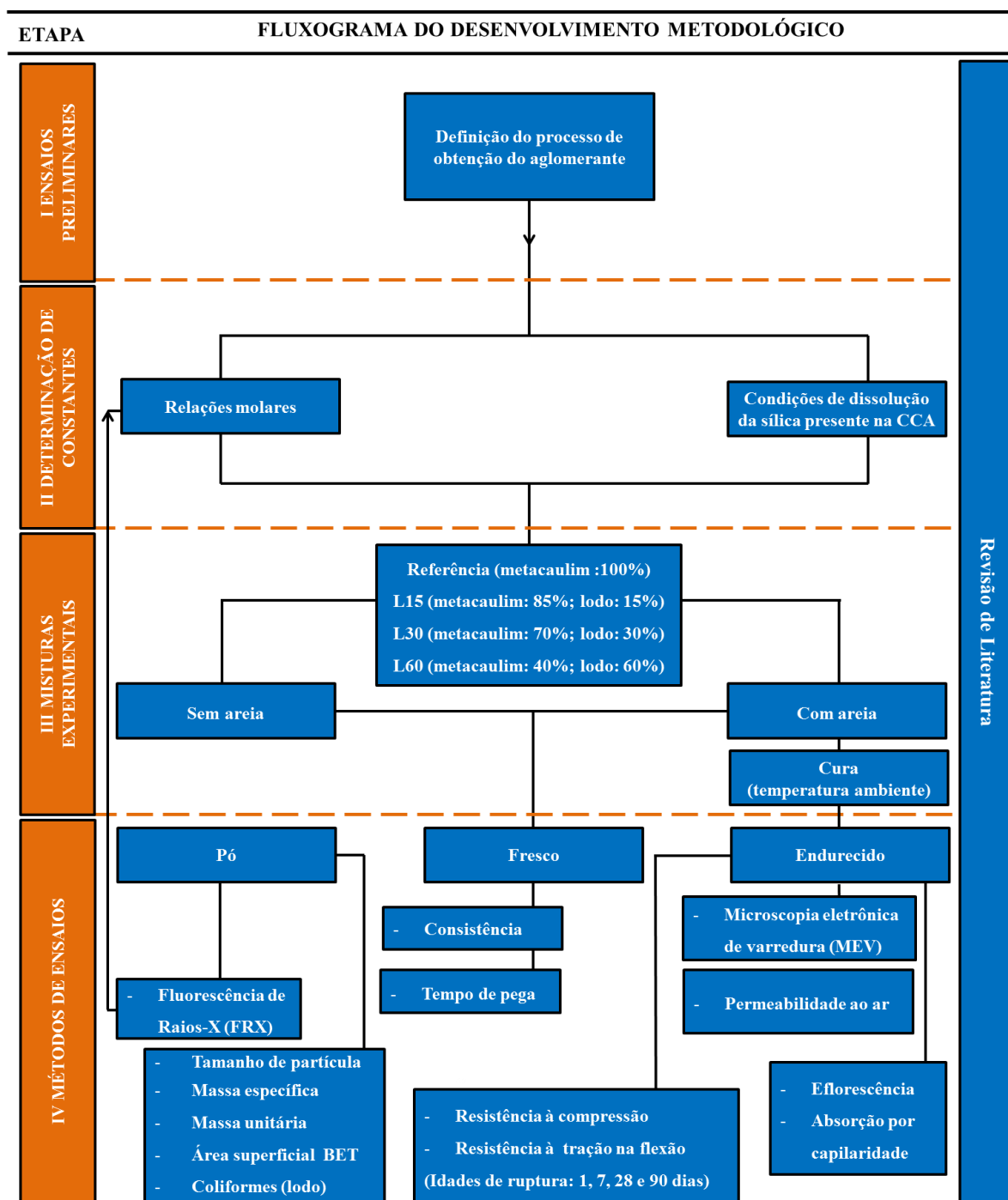
Salienta-se que desde o início não se optou pela utilização de silicato de sódio comercial, tampouco de temperatura elevada de cura, uma vez que estes causam impactos ambientais negativos por meio da emissão de dióxido de carbono e da demanda energética (BORGES et al., 2014a; TURNER; COLLINS, 2013). Pretendeu-se, deste modo, a produção de um material com ganhos ambientais maximizados.

Por meio de todo um conjunto de resultados, constatou-se como indispensável a realização de uma etapa inicial que favorecesse a dissolução da sílica presente na CCA. Com a inclusão de um procedimento promovendo esta dissolução os resultados alcançados em termos de resistência mecânica dos produtos finais foram aprimorados, com menor surgimento de eflorescência, podendo assim definir as misturas experimentais.

4.3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Simplificadamente, as etapas que compõem este trabalho podem ser divididas da maneira como ilustradas na Figura 4.9 e expostas nos tópicos I a IV.

Figura 4.9 – Etapas da metodologia adotada na pesquisa experimental.



Fonte: Autor.

I) Ensaios preliminares: experimentos iniciais desenvolvidos em conjunto com revisão de literatura acerca do tema, que foi continuada durante todo o projeto;

II) Determinação de constantes: a partir dos dados obtidos no tópico I, foram definidas as proporções molares entre os constituintes empregados nas misturas e o modo de dissolução da sílica, que abrange a faixa de temperatura de aquecimento e o tempo, tidos como “ponto ótimo”, sendo este representado pelo desenvolvimento de maior resistência mecânica na argamassa com o menor gasto energético pela etapa de dissolução da sílica. Da mesma forma, definiu-se o traço da argamassa empregada no programa experimental;

III) Misturas experimentais: com as definições do traço e do método de dissolução da CCA adotado (tópico II), procedeu-se à produção dos diferentes corpos de prova visando à avaliação do efeito da substituição parcial de metacaulim por lodo de tratamento de água, tendo uma amostra como referência, isto é, sem adição de lodo, para comparação de resultados;

IV) Métodos de ensaios: conduziram-se diferentes ensaios com os materiais empregados na pesquisa e com os corpos de prova produzidos e, baseado nos resultados obtidos, foi avaliado a viabilidade técnica do produto gerado.

4.3.1 Relações molares

As relações molares entre alguns dos elementos constituintes dos materiais presentes nas diferentes misturas foram mantidas constantes (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Relações molares utilizadas nas misturas.

Relação molar			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O
4,31	1,17	0,19	13,62

Fonte: Autor.

Para o cálculo das relações molares estabelecidas, empregou-se a Equação 3.

$$Q = \frac{\sum x}{M_x} / \frac{\sum y}{M_y}$$

Equação 3

Sendo:

Q = Relação molar entre os elementos constituintes;

$\sum x$ = Somatório do teor de dado óxido constituinte (SiO_2 , Al_2O_3 ou Na_2O), proveniente dos materiais empregados na mistura (g);

M_x = Massa molar de dado óxido (SiO_2 , Al_2O_3 ou Na_2O) (g/mol);

$\sum y$ = Somatório do teor de dado óxido constituinte (SiO_2 , Al_2O_3 ou Na_2O), proveniente dos materiais empregados na mistura (g);

M_x = Massa molar de dado óxido (SiO_2 , Al_2O_3 ou Na_2O).

A seguir, exemplifica-se o cálculo da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$$Q (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\sum \text{SiO}_2}{60,08} / \frac{\sum \text{Al}_2\text{O}_3}{101,96}$$

Com os resultados de FRX (Tabela 4.2) foi constatado que o teor em óxidos de alumínio do lodo de ETA e do metacaulim foram idênticos, coincidentemente. Deste modo, a substituição de um material por outro não interfere no teor de alumínio das misturas experimentais. Entretanto, a quantidade em óxidos de silício presente no lodo é menor quando comparada àquela do metacaulim. Assim, para suprir a diferença ocasionada durante as substituições avaliadas, de forma que as relações molares fossem constantes em todas as misturas, adicionou-se CCA para compensar o déficit de SiO_2 nas amostras contendo lodo, propiciando relações comuns em todas as misturas.

4.3.2 Dissolução da CCA

Adotou-se neste trabalho um método visando à produção de silicato de sódio alternativo, por meio da dissolução da sílica presente na CCA, sendo este baseado no sistema de refluxo proposto por Bouzón et al. (2014). No entanto, foi buscado um procedimento diferente, que fosse mais fácil de aplicar no campo prático, uma vez que o refluxo poderia ser dificultado na produção de grandes quantidades de produto.

A técnica proposta consiste em preparar, em quantidades pré-estabelecidas, uma solução contendo CCA, NaOH e água, e deixá-la em temperatura elevada e sob constante agitação. Para tal, foi empregado um agitador magnético com aquecimento (marca IKA RH

basic 2) e uma haste magnética. Para minimizar uma possível perda de água do sistema por evaporação, a temperatura utilizada durante o processo foi de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), de modo a não atingir o ponto de ebulição da água. Utilizou-se um frasco de Erlenmeyer, cujo formato também dificultava a saída de água do sistema, tendo sido colocada uma tampa sobre essa vidraria (Figura 4.10).

Figura 4.10 – Etapa de dissolução da sílica presente na CCA.



Fonte: Autor.

A estimativa do teor de sílica dissolvida proporcionada em seis diferentes intervalos de tempo de permanência da mistura no sistema de aquecimento e agitação (0, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos) foi calculada por um método gravimétrico. Para tal, ao final de cada período de tempo, uma alíquota da solução era coletada, filtrada num filtro com porosidade de $11\text{ }\mu\text{m}$, seca em estufa com temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 24 h e, para a expulsão de qualquer água residual que ainda estivesse presente devido ao impedimento ocasionado pelo gel formado, colocado em mufla com temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 1 h. Estes procedimentos foram baseados em uma adaptação de técnicas bastante usuais na área de saneamento básico, a 2540 C – sólidos dissolvidos totais secos em $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a 2540 D – sólidos suspensos totais secos em $103\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (STANDARD METHODS, 2012),

Com o objetivo de avaliar qual seria a influência que o teor de sílica dissolvida provocaria na argamassa álcali-ativada em termos de propriedades mecânicas, realizaram-se

três diferentes misturas experimentais prévias com a amostra de referência (sem a adição de lodo), na qual a única variável era o tempo que a solução permanecia no sistema de dissolução proposto (30, 120 e 150 minutos). Com essas misturas foram preparados 27 corpos de prova prismáticos. A moldagem foi manual, com o auxílio de um soquete, no qual o número de 10 golpes foi unificado em todas as amostras.

Embasado nesses resultados preliminares, pretendeu-se estabelecer uma relação ideal entre processo de dissolução/resistência mecânica, de modo que fosse verificado o ponto ótimo entre o menor gasto possível de energia elétrica advindo da dissolução (proveniente do agitador magnético com aquecimento, no qual mais tempo de funcionamento representa maior consumo energético), enquanto a resistência mecânica fosse maximizada. Após esta avaliação, pode-se definir o tempo de 30 minutos de permanência da solução de CCA, NaOH e água no agitador magnético com aquecimento, adotado como constante no decorrer do trabalho.

4.3.3 Misturas experimentais

Estabelecidas as relações molares entre os constituintes, e preparada a etapa de dissolução da sílica, quatro diferentes misturas experimentais foram definidas.

Inicialmente, uma mistura contendo apenas metacaulim como fonte de aluminossilicato principal foi produzida, denominada de amostra de referência, descrita como R. A partir desta, três diferentes padrões de substituição de metacaulim por lodo de ETA foram avaliados, sendo estes de 15%, 30% e 60%, descritos como L15, L30 e L60, respectivamente (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Misturas experimentais.

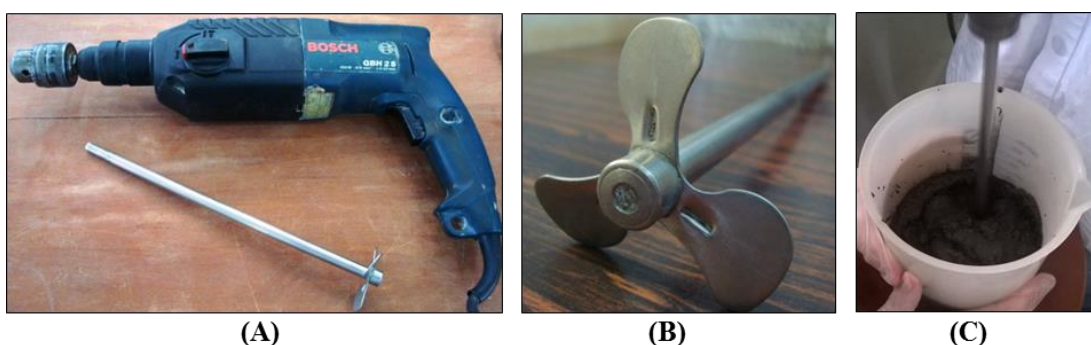
Mistura	Metacaulim (%)	Lodo (%)
R	100	0
L15	85	15
L30	70	30
L60	40	60

Fonte: Autor.

Não se propôs inicialmente uma mistura contendo apenas lodo de ETA, ou em proporções de substituição superiores a 60%, pelo fato de o lodo de ETA utilizado conter elevado teor de matéria orgânica, podendo afetar o desempenho da argamassa. Além disso, no trabalho de Waijarean et al. (2014a), o emprego de lodo como única fonte de aluminossilicatos na produção de geopolímeros implicou resistências mecânicas baixas quando não efetuada uma etapa prévia de calcinação.

A pasta foi preparada com o auxílio de uma furadeira industrial (marca: Bosch; modelo: GBH 2S) à qual foi adaptada uma haste para agitação afixada em seu eixo (Figura 4.11). A mistura prosseguiu até ocorrer a completa homogeneização do metacaulim e, eventualmente, o lodo de ETA nas quantidades pré-estabelecidas, com a solução pós-processo de dissolução contendo CCA, NaOH e água, que ocorria em cerca de 1 minuto. Esta pasta foi utilizada para a verificação do tempo de pega.

Figura 4.11 – Furadeira e haste utilizadas no preparo da mistura (A), detalhe do modelo da haste (B) e mistura sendo feita com o auxílio do aparato (C).



Fonte: Autor.

Para a produção das argamassas foi adotado o mesmo procedimento, sendo a areia adicionada gradativamente com agitação ininterrupta, com uma duração aproximada de 3 min até a obtenção de um material homogêneo. Em todas as combinações analisadas a proporção metacaulim+lodo:areia utilizadas foi de 1:3. O adensamento se deu com o auxílio de uma mesa vibratória, sendo o tempo de duração desta etapa de 1 minuto. Posteriormente, as fôrmas preenchidas com a mistura eram cobertas com uma película de plástico PVC para evitar a perda de água. Essa camada de proteção era retirada após 24 h e os corpos de prova eram então desmoldados.

Com as argamassas, prepararam-se 72 corpos de prova prismáticos, sendo 48 deles para a avaliação do desempenho mecânico em função da idade (1, 7, 28 e 90 dias), 12 para o ensaio de absorção de água por capilaridade e 12 para o ensaio de eflorescência. Além disso, foram preparados mais 12 corpos de prova cilíndricos para o ensaio de permeabilidade ao ar.

4.3.4 Cura

Em todos os experimentos foi utilizada a cura ao ar em temperatura ambiente (temperatura média de 25 °C e umidade relativa de 60%). O material ficou armazenado em uma caixa plástica com tampa até ocorrer a data do ensaio.

4.4 MÉTODOS DE ENSAIO

Além dos resultados de ensaios na condição em pó dos materiais já apresentados anteriormente, foram conduzidos diferentes procedimentos nos estados fresco e endurecido.

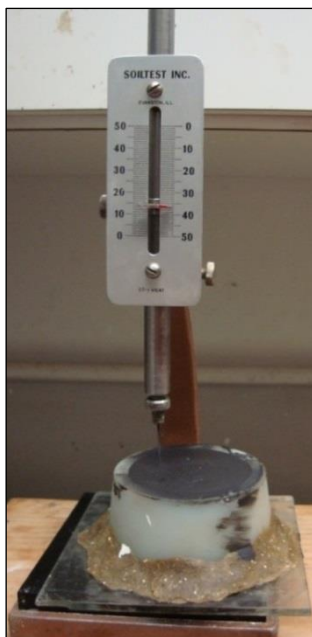
4.4.1 Estado fresco

No estado fresco foram avaliados os tempos de pega das pastas álcali-ativadas e o ensaio de consistência das argamassas.

4.4.1.1 Tempo de Pega

O tempo de pega, tido como o tempo que a pasta leva para se solidificar, foi determinado com o auxílio do aparelho de Vicat, conforme prescrição da NBR NM 65 (ABNT, 2003) (Figura 4.12). Para tal, avaliaram-se os tempos de início e fim de pega das pastas preparadas com as diferentes misturas, sendo os resultados expressos em minutos, contados a partir da mistura da solução contendo CCA, NaOH e água (após o processo de dissolução) com os materiais fontes principais de aluminossilicatos (metacaulim e, eventualmente, lodo de ETA).

Figura 4.12 – Aparelho de Vicat.



Fonte: Autor.

4.4.1.2 Consistência

A consistência, parâmetro indicativo da trabalhabilidade do produto no estado fresco, foi avaliada considerando as argamassas produzidas com as diferentes misturas alcali-ativadas, utilizando-se para a medição o valor médio do espalhamento gerado por meio do tronco de cone na mesa (*flow table*), seguindo as prescrições da NBR 13276 (ABNT, 2005) (Figura 4.13).

Figura 4.13 – Procedimento de ensaio na *flow table* (A) e medição do espalhamento na mesa (B).



(A)



(B)

Fonte: Autor.

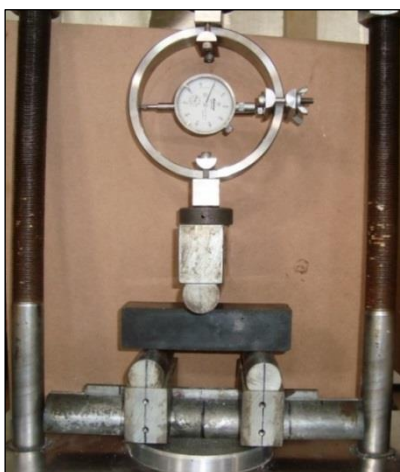
4.4.2 Estado endurecido

No estado endurecido, os ensaios se deram com os diferentes tipos de argamassas álcali-ativadas produzidas.

4.4.2.1 Resistência à tração na flexão

Para o ensaio de resistência à tração na flexão foram moldados corpos de prova prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm) conforme os procedimentos abordados no item 4.3.3. O ensaio foi realizado com o auxílio de uma máquina modelo Versa Tester com capacidade de 150 kN. A velocidade de carregamento pode ser estimada por meio da carga média aplicada até a ruptura, que foi de 40 ± 10 N/s. Para cada idade de ensaio foram rompidos 3 corpos de prova, seguindo as prescrições de ensaio da NBR 13279 (ABNT, 2005) (Figura 4.14). Para os cálculos utilizou-se da Equação 4. Os resultados apresentados foram constituídos da média dos valores obtidos de, pelo menos, dois corpos de prova, podendo ter sido rejeitado até um deles caso ocorresse um valor mais discrepante.

Figura 4.14 – Ensaio de resistência à tração na flexão.



Fonte: Autor.

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot L}{40^3}$$

Equação 4

Sendo:

R_f : resistência à tração na flexão (MPa);

F_f : carga aplicada verticalmente no centro do prisma (N); e

L: distância entre os suportes que o corpo de prova fica apoiado no momento do ensaio (mm). Neste trabalho, a distância entre os suportes foi de 100 mm.

4.4.2.2 Resistência à compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foram moldados corpos de prova conforme os procedimentos abordados no item 4.3.3. O ensaio foi realizado com o auxílio de uma máquina modelo Versa Tester com capacidade de 150 kN. A velocidade de carregamento pode ser estimada por meio da carga média aplicada até a ruptura, que foi de 500 ± 50 N/s. Para cada idade de ensaio foram rompidos 6 corpos de prova resultantes do ensaio de flexão, seguindo as prescrições de ensaio da NBR 13279 (ABNT, 2005) (Figura 4.15). Para os cálculos utilizou-se da Equação 5. Os resultados apresentados foram constituídos da média dos valores obtidos de, pelo menos, quatro corpos de prova, podendo ter sido rejeitados até dois deles caso ocorressem valores mais discrepantes.

Figura 4.15 – Ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autor.

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

Equação 5

Sendo:

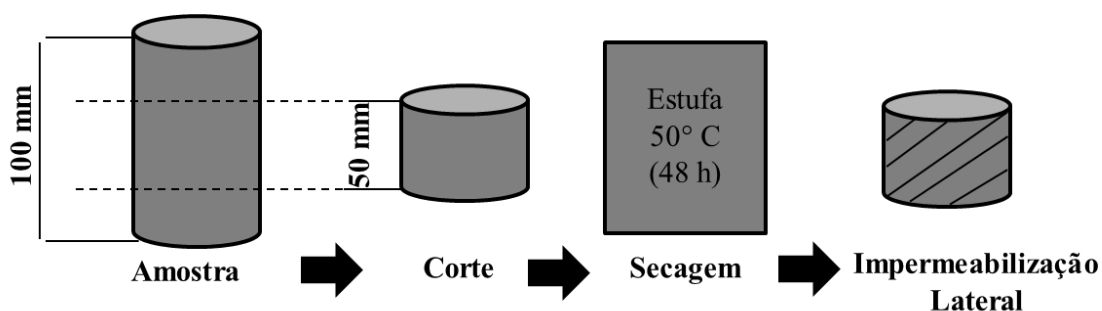
R_c: resistência à compressão (MPa); e

F_c: carga máxima aplicada (N).

4.4.2.3 Permeabilidade ao ar

Para o ensaio de permeabilidade ao ar foram moldados 12 corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, seguindo uma adaptação dos procedimentos de moldagem da NBR 7215 (ABNT, 1996), sendo 3 deles com cada um dos traços proposto nas misturas experimentais. A metodologia foi baseada na proposta por Thenoz (1969 apud Pereira 2011). As amostras foram mantidas em temperatura ambiente até 72 h antes da data do ensaio, que foi conduzido aos 28 dias de idade, quando foram então cortadas a fim de se extrair a parte central do corpo de prova, tendo permanecido em estufa na temperatura de 50 °C por 48 h. As amostras tiveram então suas laterais impermeabilizadas previamente à realização do ensaio, (Figura 4.16).

Figura 4.16 – Procedimento realizado para o ensaio de permeabilidade ao ar.



Fonte: Autor.

O procedimento de ensaio foi conduzido no Laboratório de Aglomerantes e Resíduos (LARES) da FEC/UNICAMP, utilizando-se um equipamento designado de Permeâmetro, que já foi empregado em pesquisas anteriores como a de Martins (2001) e de Pereira (2011). Este equipamento permite a aplicação do método de Thenoz, por meio do tempo decorrido para que o líquido manométrico contido no tubo capilar, no caso água, seja deslocado de uma altura inicial (h_0) até uma altura final (h_1). Este deslocamento do fluido se dá por uma diferença de pressão, gerada pela movimentação do líquido. O gradiente de pressão gerado força o ar a passar pelos poros encontrados no interior da amostra (PEREIRA, 2011). A permeabilidade ao ar é então determinada pela Equação 6.

$$k = \frac{\mu}{\rho \cdot g} \cdot \frac{s}{S} \cdot \frac{\ln h_0}{h_1} \cdot \frac{l}{t} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

k = coeficiente de permeabilidade ao ar (m^2);

μ = viscosidade do ar na temperatura ambiente (Pa.s);

s = área de seção transversal do tubo capilar (m^2);

l = altura do corpo de prova (m);

ρ = massa específica do fluido utilizado no tubo capilar (g/cm^3);

S = área da seção transversal da amostra (m^2);

h_0 = altura inicial (m);

h_1 = altura final (m);

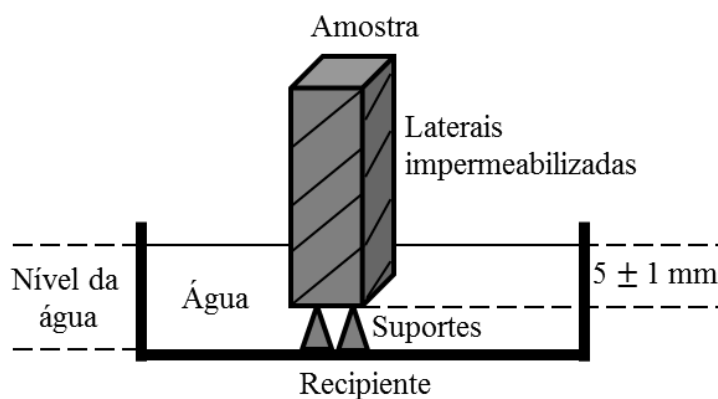
t = tempo necessário para que o fluido desloque-se da altura h_0 até h_1 (s); e

g = aceleração da gravidade (m/s^2).

4.4.2.4 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi conduzido com as amostras aos 28 dias de idade, e seguiu o procedimento descrito na NBR 9779 (ABNT, 2012) com algumas adaptações: foram utilizados corpos de prova prismáticos, tendo as laterais impermeabilizadas antes da imersão; e os tempos de determinação da massa dos corpos de prova, a partir da colocação destes em contato com a água, foram diferentes. O esquema de ensaio é ilustrado na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Procedimento de ensaio de absorção de água por capilaridade.



Fonte: Autor.

Para o ensaio, foram moldados 12 corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm, sendo 3 deles com cada um dos traços das misturas experimentais. Até a data de ensaio as amostras permaneceram em temperatura ambiente. Posteriormente, foram colocadas em estufa até a constância de massa, e então tiveram suas laterais impermeabilizadas. Para a averiguação da massa do corpo de prova seco, os mesmos foram pesados antes da imersão parcial na água. A absorção de água por capilaridade foi determinada nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 1440 minutos. Para o cálculo da absorção de água por capilaridade utilizou-se a Equação 7.

$$C = \frac{M_{\text{sat}} - M_s}{S} \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

C = absorção de água por capilaridade (g/cm^3);

M_{sat} = massa saturada do corpo de prova que permanece em contato com a água pelo tempo especificado (g);

M_s = massa do corpo de prova seco (g); e

S = área da seção transversal da amostra (cm^2).

4.4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado em amostras referentes aos traços R e L60. A escolha das amostras se deu no sentido de verificar a influência que o lodo teria na microestrutura interna, por isto além do traço de referência (R), fez-se o procedimento com aquele contendo o teor de lodo mais elevado na composição (L60). As amostras, aos 28 dias de idade, foram fragmentadas e tiveram deposição prévia com uma fina camada de ouro, já que são não-condutoras. O equipamento utilizado nesse processo foi um Sputter Coater POLARON, modelo SC7620, da marca VG Microtech (Figura 4.18). Utilizou-se para o procedimento de obtenção das imagens um Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios-X, modelo MEV: Leo 440i, da marca LEO Electron Microscopy/Oxford (Figura 4.19).

Figura 4.18 – Equipamento para deposição de ouro.



Fonte: Autor.

Figura 4.19 – Equipamento para MEV.



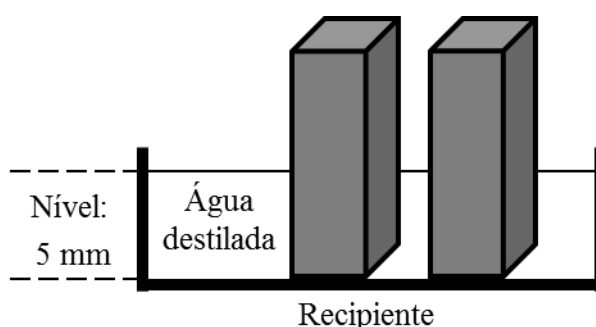
Fonte: Autor.

4.4.2.6 Avaliação do desenvolvimento de eflorescência nas amostras

A eflorescência é formada pelo sódio disponível que reage com o CO_2 do ar, sendo um processo mais comum no aglomerante álcali-ativado curado em temperatura ambiente. A fim de verificar qualitativamente o desenvolvimento de eflorescência nas amostras produzidas, conduziu-se um registro de diferentes imagens com 12 corpos de prova

prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm), sendo 3 deles com cada um dos traços das misturas experimentais. Para o ensaio, os corpos de prova foram desmoldados e fotografados (1 dia), e então mantidos no mesmo procedimento de cura descrito no item 4.3.4 por 28 dias. Posteriormente, os mesmos permaneceram em estufa em temperatura de 60 °C pelo período de 1 h para secagem, e foram então imersos parcialmente em água destilada. O recipiente continha um nível de 5 mm de água e foi mantido sob pressão atmosférica e temperatura ambiente (média de 25 °C) por 15 dias. A Figura 4.20 ilustra o esquema de ensaio.

Figura 4.20 – Esquema ilustrativo do ensaio de eflorescência.



Fonte: Autor.

A proposta de imergir corpos de prova em água destilada para a avaliação do desenvolvimento de eflorescência em geopolímeros é uma adaptação da metodologia utilizada no trabalho de Kani et al. (2012). O tempo de 15 dias de permanência foi estabelecido seguindo o relatado por Škvára et al. (2009), que também se utilizaram da imersão em água para avaliar o surgimento deste fenômeno. Segundo os autores, a ligação do sódio na estrutura do polímero inorgânico aluminossilicato é fraca, o que explica a tendência de formação de eflorescência em ambientes úmidos, por esta razão conduz-se a imersão em água.

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados obtidos referentes às propriedades mecânicas no estado endurecido foram tratados estatisticamente. Inicialmente foi calculado o desvio relativo máximo (DRM) por meio de uma adaptação do procedimento definido pela NBR 7215 (ABNT, 1996) que versa sobre cimento Portland. Posteriormente, procedeu-se uma Análise de Variância (ANOVA), com o objetivo de avaliar se existem diferenças significativas entre os tratamentos. Para o teste, foi utilizado o software Microsoft Excel®, considerando um nível de

confiança de 95%. Para os casos em que o teste de ANOVA (sigla em inglês para *analysis of variance*) indicou diferenças significativas entre os conjuntos de dados, procedeu-se com o teste de comparação entre médias por meio do teste de Scott-Knott, considerando um nível de confiança de 95%, utilizando-se o software SISVAR[®]. O resumo dos dados estatísticos é apresentado no Apêndice C deste trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

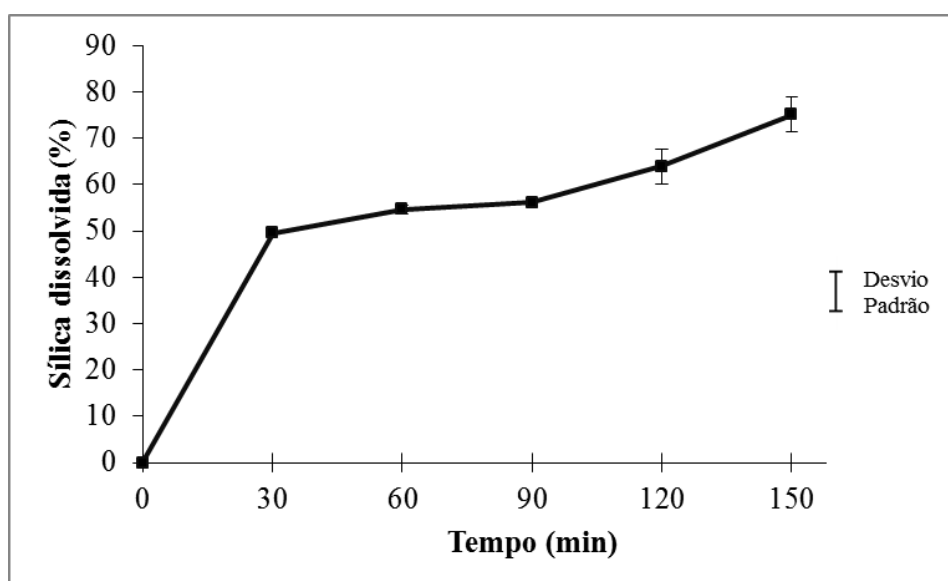
Inicialmente, este capítulo apresenta os resultados que validaram e definiram o modo de dissolução da sílica presente na CCA, aplicado nas demais misturas experimentais. Posteriormente, decorre-se com os dados referentes aos ensaios contendo diferentes teores de substituição de metacaulim por lodo de ETA a fim de avaliar sua viabilidade técnica.

5.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DISSOLUÇÃO DA SÍLICA DA CCA

Nesta etapa, os resultados de dissolução da sílica da CCA em função do tempo de permanência da solução contendo CCA, NaOH e água, sob aquecimento e agitação, foram avaliados, assim como a influência dos diferentes teores obtidos com significância de variação nas propriedades mecânicas de argamassas álcali-ativadas. Os resultados e conclusões proporcionaram a definição do método para a produção das misturas experimentais contendo lodo de ETA como substituto parcial ao metacaulim.

A Figura 5.1 apresenta os resultados em termos de dissolução da sílica presente na CCA em função de seis diferentes tempos de permanência da solução contendo CCA, NaOH e água no agitador magnético com aquecimento.

Figura 5.1 – Porcentagem de sílica dissolvida em função do tempo.



Fonte: Dados do autor.

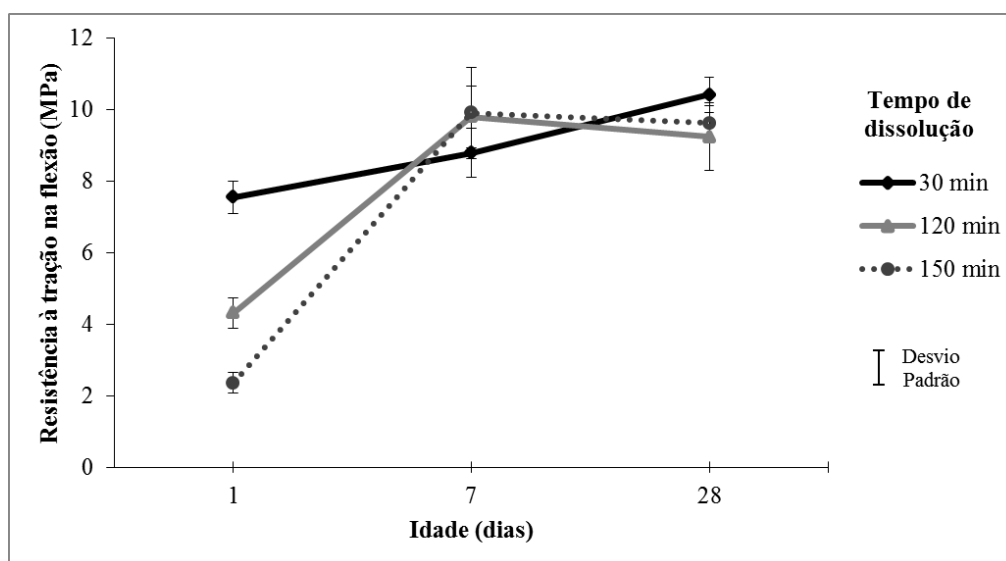
Os dados evidenciaram a eficácia do sistema de dissolução da sílica presente na CCA, proposto como etapa prévia na produção do aglomerante álcali-ativado. Ficou também revelado que quanto maior o tempo de permanência da solução contendo CCA, NaOH e água sob aquecimento e agitação constantes, maior foi o teor final obtido de sílica dissolvida.

O trabalho de Bouzón et al. (2014) mostrou que o diâmetro médio da partícula da CCA empregada foi um fator que influenciou o teor de sílica solubilizada em função do tempo de permanência sob um sistema de refluxo. Com um diâmetro médio de partícula de 20,3 μm (similar ao da CCA deste trabalho) os autores constataram que, aproximadamente, 80% da sílica da CCA foi dissolvida após 60 minutos, e um decréscimo nessa quantidade aconteceu em tempos de permanência superiores a 120 minutos. Neste trabalho, utilizando um método de dissolução por aquecimento e agitação, com meia hora de permanência no sistema ocorreu um aumento de quase 50% no teor de sílica dissolvida, após 60 minutos o teor foi de 54,64%. Mesmo após 150 minutos (maior tempo estudado) o resultado foi inferior aos 80%. Os autores citados utilizaram apenas uma etapa de secagem em 60 °C, de modo que no próprio trabalho foi relatado que uma significativa quantidade de água poderia ter sido retida na estrutura do gel formado, sendo pesada conjuntamente, e então contabilizada como sílica dissolvida. No presente trabalho, a etapa de secagem a 150 °C garantiu a saída da água do material antes da pesagem, sendo esta, portanto, não contabilizada nos dados obtidos.

As propriedades mecânicas de argamassas do traço de referência, produzidas com a solução de CCA, NaOH e água permanecendo em três diferentes intervalos de tempo no agitador magnético com aquecimento (30, 120 e 150 minutos), e em função da idade de ruptura (1, 7 e 28 dias), foram avaliados em termos de resistência à tração na flexão (Figura 5.2) e de resistência à compressão (Figura 5.3), para estabelecimento do tempo de duração padrão da etapa de dissolução da sílica da CCA aplicado no trabalho.

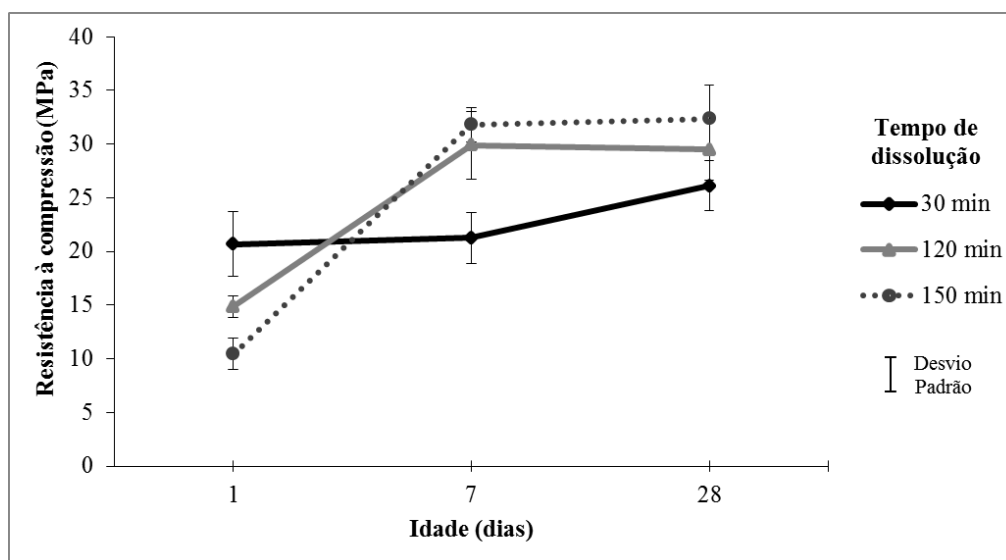
Os dados mostraram que as argamassas produzidas com a com a solução de CCA, NaOH e água que permaneceu por 30 minutos no sistema de dissolução, apesar de conter um teor menor de sílica dissolvida disponível, mostrou resistência mecânica, após 1 dia, superior àquelas produzidas com os demais tempos de dissolução aplicados. Aos 7 dias, as argamassas preparadas com as soluções que permaneceram por tempos mais longos sob o sistema de dissolução (120 e 150 minutos) apresentaram um aumento considerável nas resistências à tração na flexão e à compressão, sendo que os resultados destas aos 28 dias foram estatisticamente similares aos de 7 dias.

Figura 5.2 – Resistência à tração na flexão de argamassas álcali-ativadas, ao longo de diferentes idades, com diferentes tempos de dissolução de sílica da CCA.



Fonte: Dados do autor.

Figura 5.3 – Resistência à compressão de argamassas álcali-ativadas, ao longo de diferentes idades, com diferentes tempos de dissolução de sílica da CCA.



Fonte: Dados do autor.

Considerando a idade de 28 dias, os resultados obtidos de resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas, em todos os três tempos de dissolução avaliados, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas por meio do teste de Scott-Knott. Na mesma idade, em termos de resistência à compressão, os tempos de duração da etapa de

dissolução de 120 minutos e 150 minutos resultaram em produtos com valores estatisticamente iguais entre si, e superiores aquele obtido pelas argamassas preparadas com a solução que permaneceu por apenas 30 minutos.

Conforme evidenciado no trabalho de Tashima et al. (2012), constatou-se neste trabalho que fornecer sílica dissolvida se mostrou essencial para o desenvolvimento de resistências mecânicas mais consideráveis nos produtos preparados com o aglomerante álcali-ativado, sendo estas superiores em mais de 4 vezes as alcançadas pelos materiais que foram produzidos sem a inclusão da etapa prévia de dissolução da sílica da CCA, durante os experimentos iniciais desta pesquisa.

A etapa de dissolução da sílica presente na CCA acarretou a necessidade de consumo adicional de energia por meio do agitador magnético com aquecimento. Mesmo assim, este procedimento ainda se apresentou como viável, principalmente sob o enfoque ambiental, uma vez que permite a eliminação da utilização do silicato de sódio comercial, produto cujo processo envolvido para sua síntese é tido como o principal contribuinte para as emissões de dióxido de carbono, além de demandar o maior consumo energético na produção do concreto geopolimérico (BORGES et al., 2014a). A substituição do silicato de sódio comercial pelo derivado de CCA pode gerar uma redução de 50% na emissão de CO₂ de um geopolímero (MELLADO et al., 2014).

Também é muito comum na literatura sobre o aglomerante álcali-ativado a aplicação de cura térmica nos materiais produzidos, sendo estas em temperaturas que são muito variáveis. Neste trabalho não se utilizou esta etapa, e propõe-se como sendo mais efetivo o gasto energético inicial com a dissolução da sílica presente na CCA, do que o final com a cura do produto em estufas, visto que no primeiro caso (dissolução) a quantidade de material é significativamente inferior e de mais fácil manuseio do que a do segundo (cura térmica em produtos já moldados).

Uma vez que o consumo de energia elétrica de um equipamento é calculado em face de sua potência elétrica (em watts) multiplicada pelo número de horas de funcionamento, quanto maior o tempo de permanência da solução de CCA, NaOH e água no sistema de agitação/aquecimento, maior será a demanda energética advinda desta etapa. Com 120 minutos o quádruplo de energia elétrica é necessário, e com 150 minutos, o gasto é cinco vezes maior se comparados ao requerido pelo tempo de 30 minutos. Em produção de grandes

quantidades de material o gasto energético advindo da etapa de dissolução da sílica da CCA passa a ser elevado.

Considerando o acréscimo na demanda de energia elétrica, ocasionado em função de tempos mais longos de funcionamento do agitador magnético com aquecimento; e levando em conta que o teor de sílica dissolvida pelo período de 30 minutos de aquecimento e agitação, já se mostrou eficiente em proporcionar argamassas álcali-ativadas de resistências mecânicas consideráveis com as relações molares estabelecidas (médias de 25,75 MPa de resistência à compressão, e de 10,41 MPa de resistência à tração na flexão, após 28 dias), definiu-se que a etapa de dissolução da sílica presente na CCA fosse mantida no sistema proposto pelo período de tempo de 30 minutos. Isso foi empregado em todas as misturas, sendo uma das constantes deste trabalho.

Recomenda-se que o sistema de dissolução proposto seja aprofundado futuramente empregando outras relações molares, concentrações e tipos de ativadores, quantidades e granulometrias de CCA, temperaturas e tempos de aquecimento, entre outras variáveis. Isso proporcionará mais e melhores respostas sobre esse método e de como aperfeiçoar o procedimento. Outras questões a serem estudadas seriam a viabilidade da utilização da técnica para a produção em grande escala, além da investigação do teor de adição de sílica dissolvida que proporcione o melhor desempenho mecânico ao produto final. Uma dificuldade observada na utilização da técnica é o depósito de material na vidraria. O formato do frasco de Erlenmeyer se por um lado auxilia numa menor perda de água por evaporação durante o aquecimento, no entanto dificulta a retirada do material pós-processo.

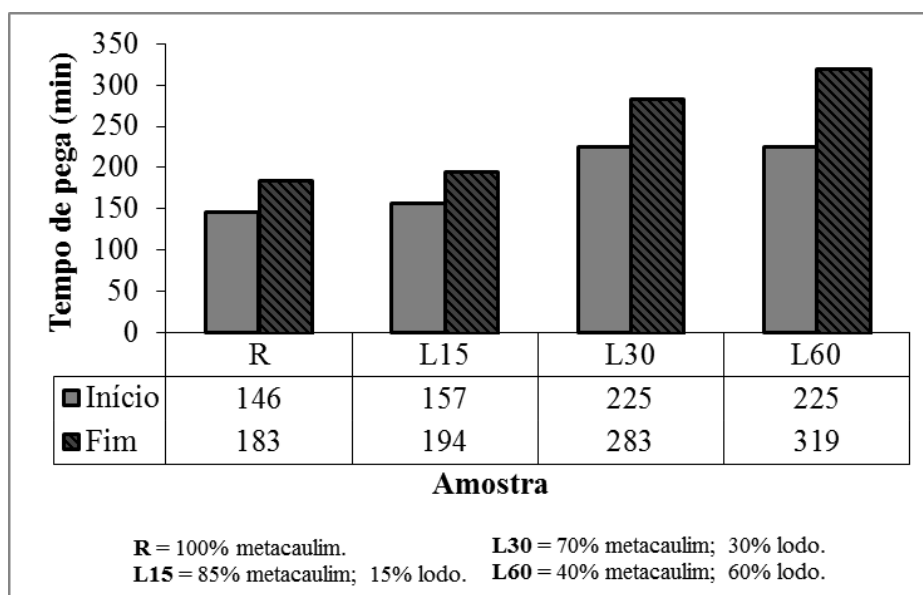
5.2 AGLOMERANTE ÁLCALI-ATIVADO CONTENDO LODO DE ETA

As características obtidas das pastas e das argamassas álcali-ativadas, no estado fresco e no endurecido, são apresentadas neste tópico.

5.2.1 Tempo de pega

Os resultados observados dos tempos de início e fim de pega, em minutos, das diferentes misturas experimentais, são apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Tempo de pega das pastas álcali-ativadas.



Fonte: Dados do autor.

Em todos os resultados foi observado um tempo razoável contado a partir da mistura da(s) fonte(s) de aluminossilicatos até a perda de trabalhabilidade da pasta, evidenciando um intervalo de tempo importante para o manuseio, aplicação e moldagem da pasta preparada com o aglomerante álcali-ativado.

Ficou também demonstrado que a adição de lodo retardou a pega do produto. A amostra contendo 60% de lodo (L60) demorou 79 minutos a mais para o início de pega (aumento de 54%), e 136 minutos a mais para o fim de pega (aumento de 74%), quando comparada aos valores obtidos pela amostra R (sem incorporação de lodo de ETA).

Silva et al. (2007) concluíram que o teor de alumínio disponível na reação de geopolimerização é um fator determinante no tempo de pega, no qual o aumento na concentração deste elemento químico (relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores) ocasiona a sua diminuição. No presente trabalho, como a proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, assim como as demais, foram constantes para todas as misturas, supõe-se que o retardamento na pega das pastas contendo lodo de ETA se deva ao aumento no teor de matéria orgânica proporcionado pelo lodo, uma vez que os resultados do ensaio de FRX permitiram estimar que 17,98% de sua constituição é orgânica.

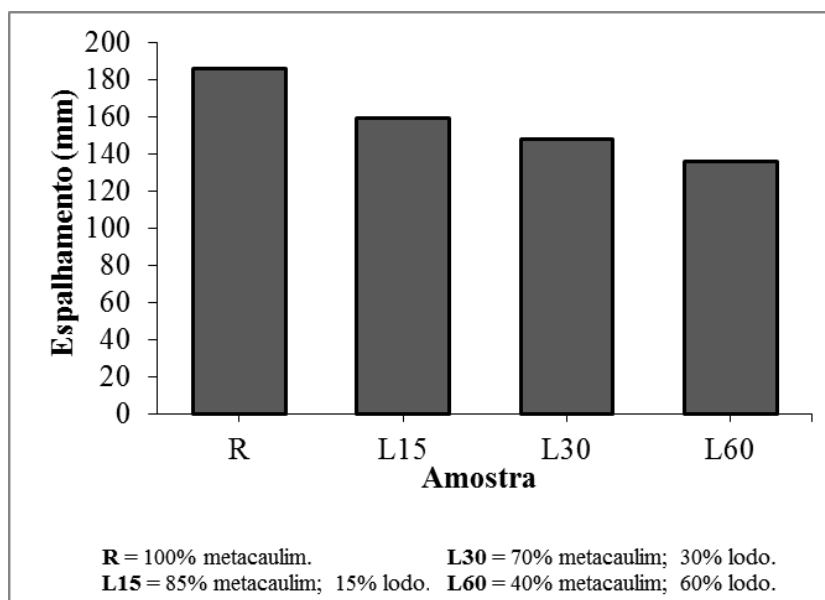
Dependendo da aplicação do aglomerante álcali-ativado, um tempo de pega mais longo pode ser vantajoso, já que proporciona um maior intervalo para a trabalhabilidade da

pasta aglomerante. Por outro lado, certas aplicações, como no caso do uso por indústrias de peças pré-moldadas, por exemplo, requerem materiais com pega mais rápida, visando o aumento de produção por meio da rápida desforma dos materiais nos moldes. Nesse caso, para que os produtos com teores acima de 30% de lodo em substituição ao metacaulim fossem viáveis (L30 e L60), nas condições estudadas, poderia ser necessário o emprego de aditivo acelerador de pega na mistura.

5.2.2 Consistência

Os resultados de consistência das argamassas são apresentados na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Consistência das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: Dados do autor.

Os valores obtidos mostraram que a adição de lodo, apesar de se utilizar a mesma quantidade de água da amostra de referência, resultou em diminuição da consistência, dificultando o processo de adensamento e moldagem. O fato pode ser explicado pela elevada área superficial do lodo ($57,4 \text{ m}^2/\text{g}$), que apresentou um valor 157% superior em comparação com a área superficial do metacaulim ($22,3 \text{ m}^2/\text{g}$). A adição de um material com maior tamanho de partícula promove a adsorção de água sobre a superfície do mesmo, diminuindo a fluidez, aumentando a coesão e dificultando assim a trabalhabilidade da mistura.

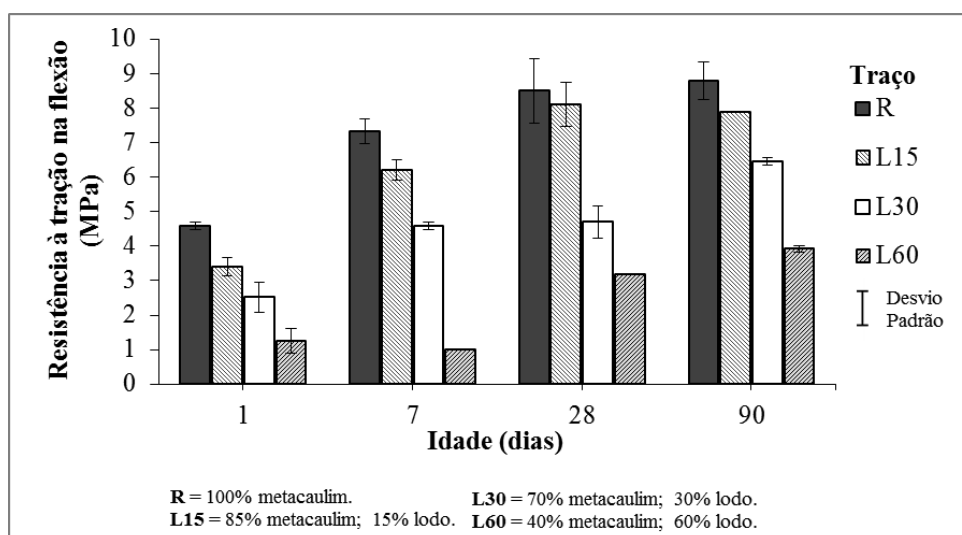
No trabalho de Hoppen et al. 2005, que avaliou a adição de lodo de ETA em matrizes de concreto, também foi observado uma diminuição no abatimento do tronco de cone (*slump*) do concreto que era proporcional ao teor de lodo empregado na mistura (quanto maior o teor de lodo, menor a fluidez). Da mesma maneira, os autores argumentaram no artigo que esse efeito na consistência se deu pela maior superfície específica do lodo de ETA comparada à do agregado que foi substituído.

Face aos resultados obtidos, principalmente nas amostras com teores mais elevados de lodo de ETA (L30 e L60), considerando os traços ensaiados, a utilização de um aditivo plastificante poderia ser necessária em uma aplicação prática em que maior trabalhabilidade fosse requerida.

5.2.3 Resistência à tração na flexão

Os resultados de resistência à tração na flexão das diferentes misturas experimentais, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias, são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Resistência à tração na flexão das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: Dados do autor.

Os dados mostraram que a resistência à tração na flexão média das argamassas álcali-ativadas apresentou um crescimento em função da idade de ruptura. O tratamento estatístico, porém, apontou que apenas o traço L30 apresentou diferença significativa nos valores alcançados aos 28 dias com relação aos de 90 dias. Em todos os demais tratamentos,

não houve crescimento significativo da propriedade, indicando que a partir dos 28 dias, a continuidade das reações poderia não interferir profundamente na resistência à tração na flexão.

Comparando entre si as misturas experimentais na mesma idade de ruptura, apenas na idade de 28 dias os traços R e L15 se mostraram estatisticamente iguais. Em todas as demais comparações houve diferença estatisticamente significativa nos valores atingidos com os traços avaliados, independentemente da idade de ruptura. A adição de lodo de ETA resultou em uma diminuição da resistência à tração na flexão do material, sendo esta queda mais acentuada conforme maior fosse a quantidade de lodo adicionada em substituição ao metacaulim.

O concreto produzido com cimento Portland não é um material com grande resistência à tração. Por isso mesmo o emprego de aço é tão comum em elementos estruturais, resultando no que é designado de concreto armado. Assim, espera-se que de modo semelhante os materiais preparados com o aglomerante álcali-ativado proposto, em eventuais aplicações que a resistência à tração seja requerida, possam ser também reforçados com barras de aço, visando a um incremento nessa propriedade. Entretanto, considerando as condições estabelecidas neste trabalho, esta utilização ainda requer de estudos que possam assegurar a qualidade técnica da utilização conjunta dos materiais.

5.2.4 Resistência à compressão

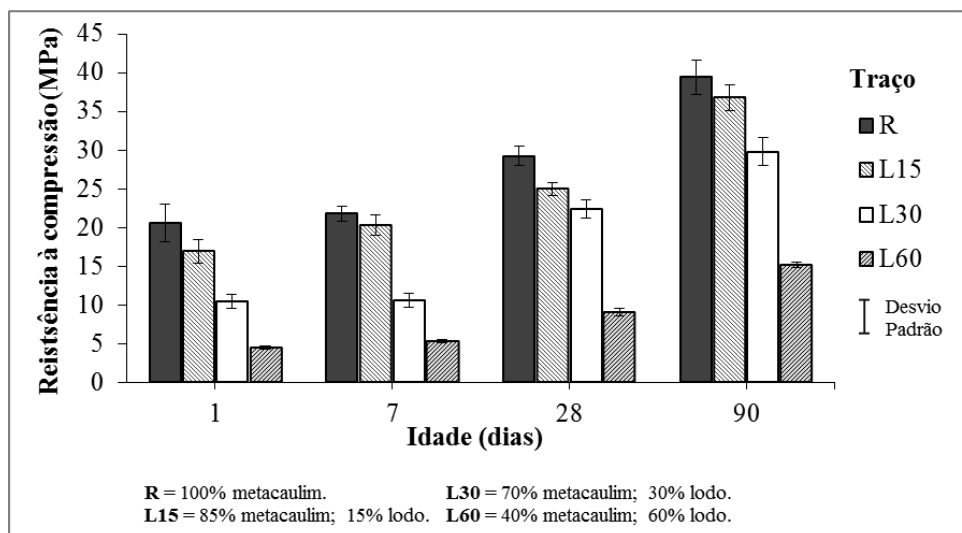
Os resultados de resistência à compressão das diferentes misturas experimentais, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias, são apresentados na Figura 5.7.

Os dados obtidos evidenciaram que a adição de lodo de ETA causou um decréscimo no valor médio de resistência à compressão da argamassa álcali-ativada. Apenas na ruptura aos 7 dias de idade as amostras R e L15 foram consideradas similares por meio de análises estatísticas. A diminuição na resistência à compressão se mostrou mais acentuada conforme ocorreu o aumento do teor de lodo incorporado na mistura. Tal ocorrência poderia ser decorrente da soma de dois fatores: o aumento da matéria orgânica e da porosidade ocasionado pela adição do lodo.

Observou-se um crescimento do valor médio de resistência à compressão obtida em função da idade de ruptura, indicando a continuidade das reações ao longo do tempo. Esse

fato, do mesmo modo, é comum quando o aglomerante empregado é o cimento Portland, e usualmente também é observado na literatura com geopolímeros.

Figura 5.7 – Resistência à compressão das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: Dados do autor.

Nos traços R, L30 e L60, a análise estatística apontou que não houve diferença significativa nos valores alcançados de resistência à compressão de 1 dia para 7 dias de idade. Aos 90 dias, o resultado médio de resistência à compressão da amostra R se mostrou muito próximo a 40 MPa. Esse valor é considerável para uma argamassa produzida com aglomerante que tem a proposta de ser alternativo ao cimento Portland, uma vez que se alcançou resistência semelhante a do concreto convencional. Mais ainda relevante se torna o fato do aglomerante álcali-ativado ser obtido em condições que buscam minimizar os impactos ambientais usualmente inerentes aos próprios geopolímeros, com a não utilização de silicato de sódio comercial e a cura efetuada em temperatura ambiente.

Suksiripattanapong et al. (2015) prepararam um geopolímero contendo lodo de ETA, cinzas volantes, silicato de sódio e NaOH. A proporção de lodo de ETA/cinzas volantes foi de 70/30, sendo avaliadas diferentes proporções entre os ativadores alcalinos e temperaturas de cura. A máxima resistência à compressão obtida com a cura em temperatura ambiente foi de 8 MPa aos 28 dias (em ruptura aos 60 e 90 dias valores próximos foram aferidos). No presente trabalho, o resultado da média de resistência à compressão com 60% de

lodo em substituição ao metacaulim aos 28 dias foi de, aproximadamente, 9 MPa, sendo este valor muito próximo daquele obtido pelos autores citados.

Waijarean et al. (2014b) empregaram lodo de ETA, cinza de casca de arroz e NaOH na preparação de materiais geopoliméricos. A cura foi em temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), e diferentes relações molares entre os constituintes foram avaliadas. O lodo foi previamente calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h para a utilização. A resistência à compressão mais elevada foi obtida com as relações molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2,00; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,25; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 12,23; e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 0,85, atingindo 18,74 MPa aos 60 dias. Neste trabalho, com materiais semelhantes, como a NaOH, o lodo de ETA e a cinza de casca de arroz, porém com metodologia e traços diferentes, os resultados de resistência à compressão com amostras com 60% de lodo sem calcinação em substituição ao metacaulim foram superiores a 15 MPa, aos 90 dias de idade.

Diversas diferenças metodológicas e de materiais existem entre as pesquisas divulgadas na literatura, de modo que a comparação não pode ser tida como precisamente válida, mas sim apenas um indicativo de que, em termos de resistências à compressão, o lodo de ETA pode servir como uma matéria-prima na produção de componentes álcali-ativados para a construção civil, em casos em que valores muito elevados nessas propriedades não sejam um fator determinante, como na fabricação de blocos de alvenaria sem função estrutural, ou argamassas de assentamento e revestimento, por exemplo.

No trabalho de Vassalo (2013), pastas geopoliméricas produzidas com metacaulim e NaOH, curadas em temperatura ambiente, apresentaram resistência à compressão de, aproximadamente, 11,5 MPa, aos 28 dias. Temuujin et al. (2009b) produziram pastas geopoliméricas com cinzas volantes, NaOH e solução de silicato de sódio curados em temperatura ambiente. A resistência à compressão alcançada aos 28 dias ficou entre 16 MPa e 45 MPa, variando conforme o tamanho de partícula das cinzas. Somna et al. (2011) obtiveram resistências à compressão de até 23 MPa, aos 28 dias, com geopolímeros contendo cinzas volantes e NaOH e curados em temperatura ambiente. Na tese de Bigno (2008), argamassas geopoliméricas feitas com metacaulim, escória granulada de alto forno, hidróxido de potássio e silicato de sódio, curadas em temperatura ambiente, apresentaram resistência à compressão na ordem de 52 MPa, aos 28 dias. Esses diferentes trabalhos produziram materiais geopoliméricos curados em temperatura ambiente. A resistência à compressão alcançada, aos 28 dias de idade, variou entre 11,5 MPa e 52 MPa. No presente trabalho, com a mesma

condição de cura em temperatura ambiente, os valores médios de resistência à compressão considerando a mesma idade de ruptura foram de, aproximadamente, 29 MPa (R), 25 MPa (L15), 22 MPa (L30) e 9 MPa (L60).

Por fim, comparando-se os resultados obtidos aos requisitos de resistências à compressão e à tração na flexão para uma argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos estabelecidos pela NBR 13281 (ABNT, 2005), as argamassas álcali-ativadas apresentaram propriedades mecânicas bastante significativas. Dependendo da demanda de utilização isso poderia, por exemplo, dar margem para uma melhora na fluidez da mistura por meio do aumento do teor de água empregada, sendo este acréscimo em determinado nível que implicasse propriedades mecânicas, embora menores devido a maior relação água/aglomerante, dentro dos parâmetros mínimos exigidos por normas específicas.

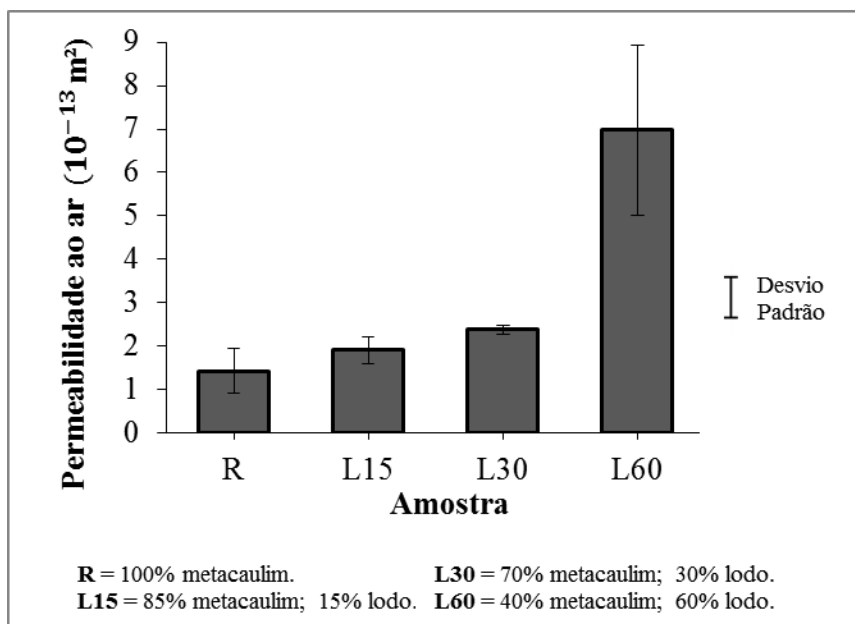
Apesar de o lodo de ETA ser uma fonte de alumínio e silício e substituir parcialmente o metacaulim, matéria-prima essencial no desenvolvimento do aglomerante álcali-ativado proposto neste trabalho, pode não estar participando efetivamente da reação de geopolimerização, e sim tendo a função apenas de um material de enchimento (agregado) na argamassa. Requer um aprofundamento o real entendimento de como o lodo de ETA trabalha no compósito formado, se como material atuante na formação do aglomerante ou simplesmente como agregado.

5.2.5 Permeabilidade ao ar

Os resultados da permeabilidade ao ar das argamassas álcali-ativadas preparadas, aos 28 dias de idade, são apresentados na Figura 5.8.

O lodo de ETA influenciou diretamente na permeabilidade ao ar da argamassa álcali-ativada, de modo que o traço R apresentou valores menores do que os traços contendo teores de substituição de metacaulim por lodo de ETA (L15, L30 e L60). Enquanto que o traço R resultou uma média de $1,13 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, a amostra L60 alcançou a média de $5,90 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, um valor 5 vezes superior. Ficou assim evidente que quanto mais lodo se encontrou presente no material, maior foi a permeabilidade e, conseqüentemente, a porosidade da argamassa.

Figura 5.8 – Permeabilidade ao ar das argamassas álcali-ativadas.

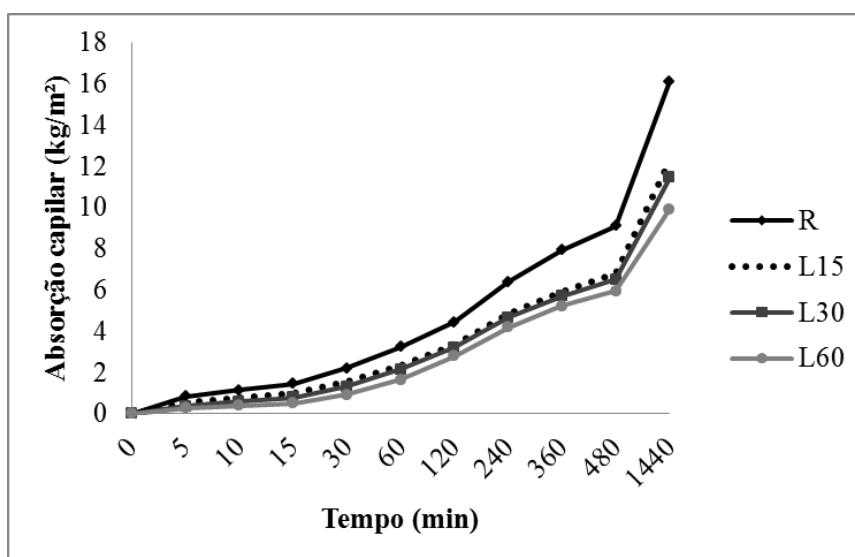


Fonte: Dados do autor.

5.2.6 Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade das argamassas álcali-ativadas em função do tempo de permanência destas em imersão parcial de água é mostrada na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Absorção de água por capilaridade das argamassas álcali-ativadas.



Fonte: Dados do autor.

Os resultados revelaram que quanto mais elevado o teor de lodo de ETA presente na mistura, menor foi o valor de absorção de água por capilaridade, com a amostra R apresentando os valores mais elevados de absorção em todos os tempos avaliados. Após 24 h em imersão parcial, os resultados médios de absorção de água por capilaridade de R, L15, L30 e L60 foram, respectivamente, de 16,1 kg/m², 12,2 kg/m², 11,4 kg/m² e 9,9 kg/m².

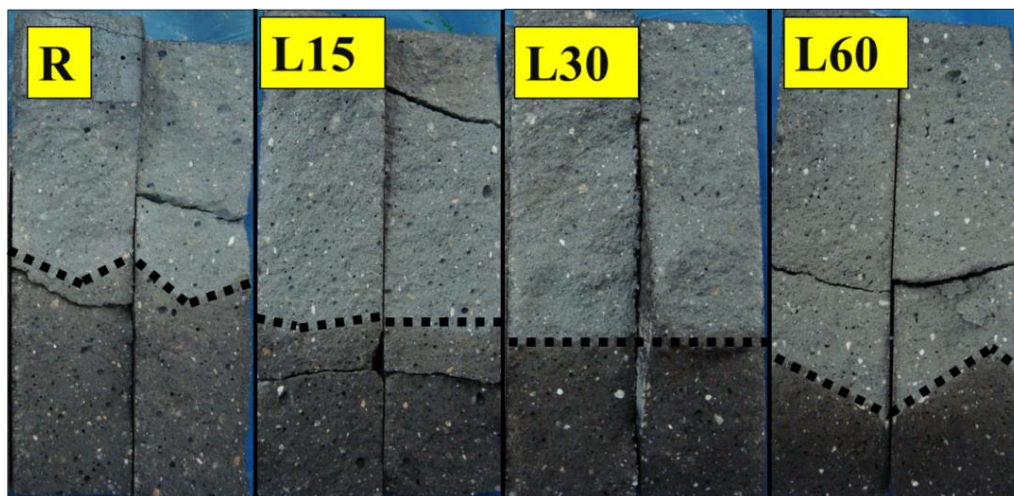
Sabe-se que no caso de concretos convencionais, produtos com maiores resistências à compressão tendem a apresentar menores taxas de absorção capilar de água (METHA; MONTEIRO, 2008). Neste trabalho, em específico, a adição de lodo claramente implicou diminuição na resistência à compressão, e diferentemente do esperado, uma queda dos valores de absorção de água por capilaridade.

De acordo com Pavía e Treacy (2006), geralmente, quanto menores as dimensões e mais conectados forem os poros, mais evidenciado é o efeito da capilaridade. Martins (2001) salientou em seu trabalho que, segundo a literatura, nos produtos com cimento Portland observa-se que poros com diâmetro maiores que 10 µm apenas contribuem nas taxas de absorção capilar inicial, de modo que após determinado período de tempo, somente os poros menores atuam nesse processo de absorção de água. Os dados obtidos apontaram que a diferença entre a absorção de água por capilaridade da amostra R com as demais amostras contendo lodo vai sendo amplificada no decorrer do tempo. Isso revela que os poros das amostras contendo lodo de ETA possivelmente são de maiores dimensões e não conectados. Este fato sobre a interconexão dos poros também é notado na Figura 5.10, na qual podem ser observadas as faces internas dos corpos de prova imediatamente após a última anotação da massa úmida (24 h), de modo que se torna possível observar a distribuição da água em seu interior, e verificar a altura da ascensão capilar interna máxima.

Fica evidente pela imagem que quanto mais elevada foi a adição de lodo de ETA em substituição ao metacaulim, menor foi a altura de penetração da água após as 24 h, de modo que o valor médio aferido de penetração da amostra R foi de 78,0 mm, enquanto as amostras L15, L30 e L60 apresentaram os valores médios de 58,5 mm, 50,3 mm e 34,0 mm, respectivamente.

De acordo com Pereira (2008), resultados preliminares em argamassas com incorporadores de ar mostraram que este ocasionou o aumento da porosidade, mas reduziu a ação da capilaridade, uma vez que os poros originados foram de grandes dimensões e dificultaram o curso da água (poros não capilares).

Figura 5.10 – Altura de ascensão da água (traçado pontilhado) nos corpos de prova após 24 h sob imersão parcial em água.



Fonte: Autor.

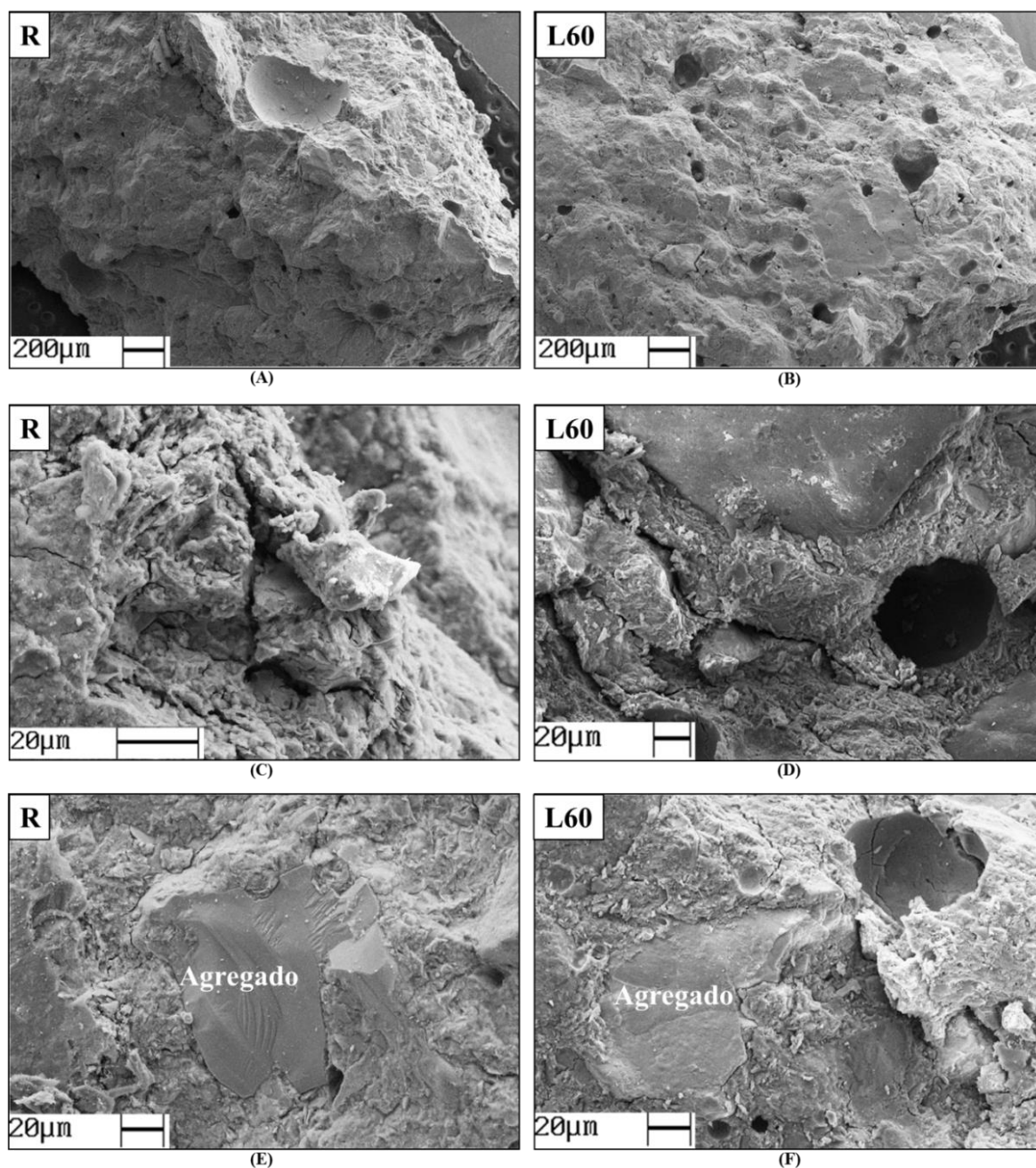
Propõe-se no presente trabalho a ideia de que a argamassa mais coesa originada pela adição de lodo de ETA, conforme apresentado no resultado de consistência das argamassas álcali-ativadas, dificulta a mistura e homogeneização entre os materiais, de modo que mais ar fica incorporado durante a mistura e moldagem (espaços vazios entre os grãos constituintes). Este ar incorporado provocou o aumento de porosidade observado por meio dos resultados de permeabilidade ao ar e de microscopia eletrônica de varredura, sendo poros estes com maior ocorrência, de maiores dimensões e com menos interconexões entre si em relação aos encontrados nas amostras R. Por estas razões a absorção de água por capilaridade, e a altura de penetração desta água, se mostrou menor quanto maior for o teor de lodo de ETA presente na mistura.

A análise de dados relativos à porosimetria de geopolímeros feitos com metacaulim é objeto de discussões na literatura, uma vez que a rede complexa e tortuosa dos geopolímeros dificulta a obtenção de dados de distribuição de poros (PROVIS et al., 2009). Certamente, a realização de futuros ensaios complementares, como por exemplo, de porosimetria por intrusão de mercúrio, pode vir a melhor elucidar a dinâmica interna em relação ao tamanho e à distribuição dos poros de materiais produzidos com o aglomerante álcali-ativado contendo lodo de ETA.

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas das amostras R e L60, aos 28 dias, foram avaliadas por meio de imagens obtidas por MEV, sendo apresentadas na figura 5.11.

Figura 5.11 – Microestrutura das amostras R e L60 por MEV.



Fonte: Dados do autor.

As imagens (A) e (B) mostram, por meio de uma vista “panorâmica” das amostras, que a argamassa contendo lodo contém mais espaços vazios, além de estes serem de

maiores dimensões, corroborando com o exposto anteriormente sobre a porosidade das mesmas. Em (E) e (F) observa-se a matriz aglomerante álcali-ativado-agregado, havendo a aparência de boa aderência. Nestas, também se nota uma camada compacta, com a presença de alguns poros. Pelo observado nas figuras, aparentemente, os materiais foram bem distribuídos, evidenciando uma mistura eficiente.

Duxson et al. (2005) constataram que a variação na relação molar Si/Al causou mudanças na microestrutura dos geopolímeros. Com uma relação molar Si/Al mais elevada (igual a 2,15), uma queda na resistência à compressão foi obtida, sendo proposto que este decréscimo ocorreu devido ao material que não reagiu presente na amostra, desde que este é uma deficiência no aglomerante. Deste modo, a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada neste trabalho tem influência direta nas características microestruturais observadas nas imagens, que também revelaram algumas partículas de materiais que não reagiram. Isso pode ser um indicativo de excesso de silício na composição. Assim, outros equacionamentos entre os materiais precursores poderiam ocasionar a amplificação da reação de geopolimerização, diminuindo os espaços vazios (porosidade) e aumentando ainda mais a resistência mecânica do material, que já se mostrou significativa.

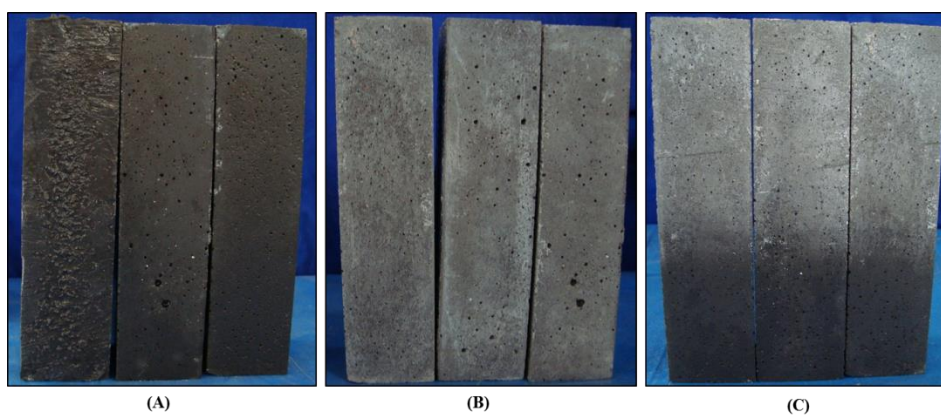
5.2.8 Avaliação do desenvolvimento de eflorescência

Nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 são apresentadas, respectivamente, imagens dos corpos de prova de argamassa álcali-ativada de traço R, L15, L30 e L60.

As letras abaixo de cada uma das figuras identificam o momento em que a foto foi capturada, a fim de se verificar qualitativamente, por meio de análise visual de imagens, o desenvolvimento de eflorescência nas amostras. Deste modo, o significado de cada letra é definido como:

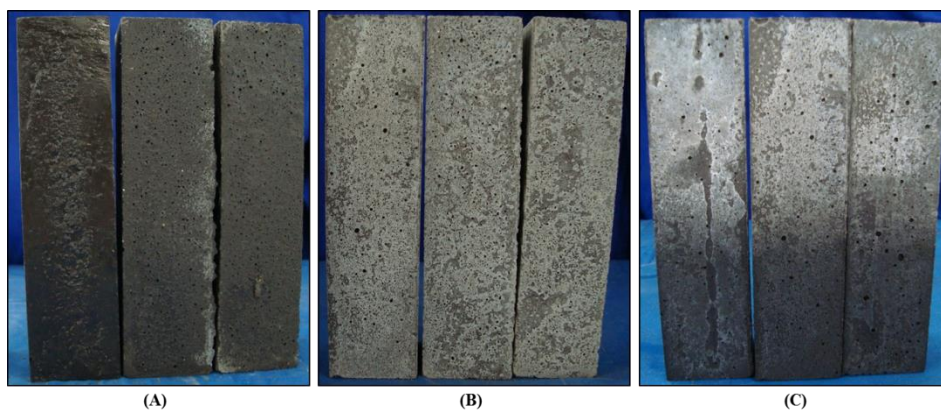
- **A** - aspecto inicial do produto logo após a desmoldagem (1 dia);
- **B** - vista após 28 dias, anteriormente ao processo de imersão parcial em água destilada;
- **C** - corpos de prova após 15 dias em imersão parcial em água destilada.

Figura 5.12 – Amostras de traço R.



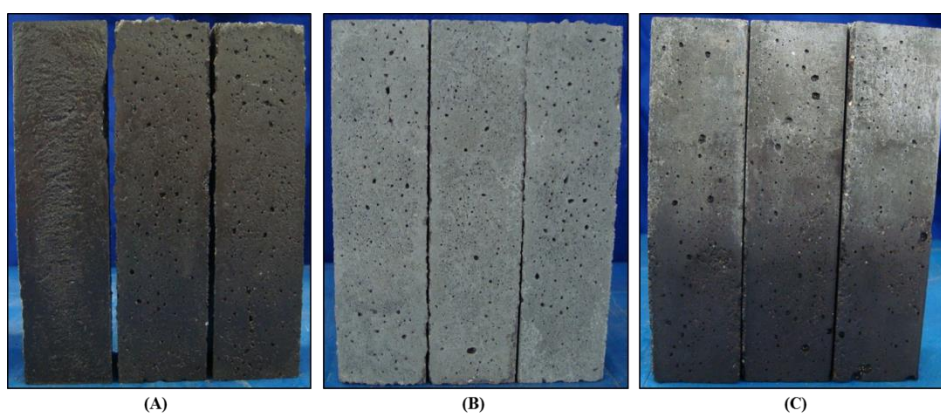
Fonte: Autor.

Figura 5.13 – Amostras de traço L15.



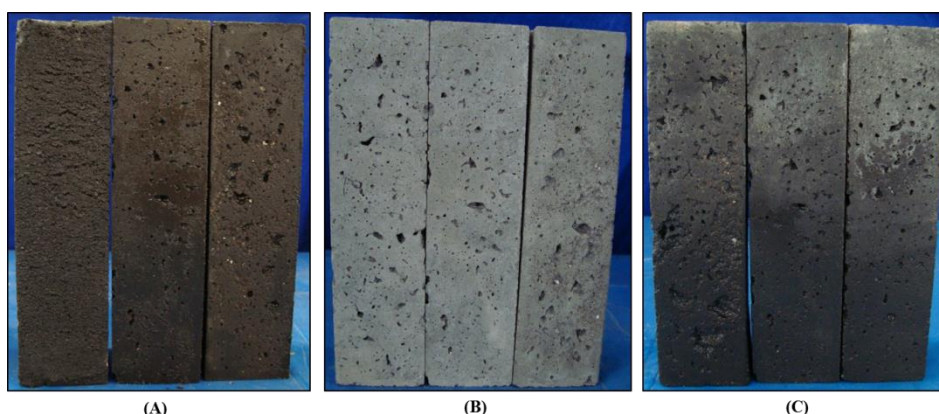
Fonte: Autor.

Figura 5.14 – Amostras de traço L30.



Fonte: Autor.

Figura 5.15 – Amostras de traço L60.



Fonte: Autor.

As imagens mostram que, seguindo o procedimento abordado na metodologia por meio de análise qualitativa, as argamassas álcali-ativadas preparadas tiveram pouca susceptibilidade ao desenvolvimento de eflorescência. Esta patologia foi mais acentuada durante o ciclo de cura a seco, uma vez que após 28 dias, os corpos de prova já apresentam um tom mais esbranquiçado do que o obtido pós-desmoldagem, sendo este aspecto visual pouco alterado após 15 dias de imersão parcial em água destilada. Este fato indica que as relações molares estão equilibradas, uma vez que não houve o excesso de sais de álcalis de sódio suficientes na superfície para o desenvolvimento de significativa eflorescência.

As amostras de traço L15 revelaram um efeito mais intenso de eflorescência, claramente observado pelas imagens da Figura 5.13 B e C. Entretanto, nas amostras L30 e L60 não se seguiu a mesma tendência, de forma que não se pode concluir que a adição de lodo contribua negativamente em termos de aumentar a tendência ao desenvolvimento de eflorescência.

6 CONCLUSÕES

O fato de dispensar o emprego de cimento Portland, empregando o metacaulim, já torna o aglomerante álcali-ativado de interesse do ponto de vista ambiental, uma vez que a temperatura de calcinação do metacaulim é consideravelmente mais baixa quando comparada à do cimento Portland. A incorporação de resíduos como a cinza de casca de arroz e o lodo de ETA, somados ao não emprego de silicato de sódio comercial e de cura térmica, amplificam os benefícios ambientais associados ao produto.

O sistema proposto para dissolução da sílica presente na cinza de casca de arroz se mostrou eficaz, sendo um valor próximo a 50% do teor inicial dissolvido nos primeiros 30 minutos de aquecimento e agitação, havendo um constante aumento no teor obtido conforme o tempo de permanência. Neste sentido, constatou-se que nas relações molares estabelecidas, teores mais elevados de sílica dissolvida não necessariamente implicaram incremento das propriedades mecânicas, apesar de sua produção consumir mais energia por meio do funcionamento prolongado do agitador magnético com aquecimento.

As características das argamassas produzidas com o aglomerante álcali-ativado variaram em função do teor de lodo de ETA presente na mistura. A adição de lodo em substituição parcial do metacaulim retardou o tempo de pega, aparentou não influenciar no desenvolvimento de eflorescência, diminuiu a consistência e acarretou aumento na porosidade do material, ocasionando resistências à compressão e à tração na flexão menores conforme o aumento no teor de lodo empregado. As propriedades mecânicas demonstraram clara tendência de crescimento em função da idade, evidenciando a reação continuada entre os compostos precursores do material álcali-ativado.

Por fim, do ponto de vista técnico, a possibilidade de empregar o lodo de ETA como substituto parcial ao metacaulim em argamassas álcali-ativadas se mostrou viável nas condições propostas, principalmente considerando-se a proporção de substituição de 15%. Nesta proporção, as resistências à tração na flexão e à compressão foram próximas de 8 MPa e 25 MPa, respectivamente, aos 28 dias de idade. Aos 90 dias de idade, a resistência à compressão foi da ordem de 36 MPa. Do ponto de vista ambiental, estudos mais aprofundados

são necessários a fim de avaliar a efetiva inertização do presente resíduo no compósito avaliado.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho proporcionou o entendimento inicial de alguns aspectos referentes à incorporação de lodo de ETA em argamassas álcali-ativadas. Estudos complementares futuros devem expandir as fronteiras do conhecimento, preenchendo as lacunas e limitações deste trabalho, e assim aprofundando os entendimentos da técnica. Assim, algumas sugestões são listadas em diferentes tópicos:

- Avaliar os efeitos de relações molares entre os constituintes diferentes das estabelecidas;
- Estudar o efeito da inclusão de uma etapa de calcinação prévia do lodo de ETA, na metodologia, procedimento este já abordado na literatura corrente;
- Buscar informações sobre o emprego de aditivo plastificante nas misturas;
- Aprofundar a investigação sobre o modo de dissolução da CCA, de forma a aperfeiçoá-lo;
- Analisar a qualidade ambiental do aglomerante álcali-ativado, por exemplo, por meio da quantificação dos impactos ambientais gerados com uma análise de ciclo de vida (ACV), e pelo ensaio de extrato de lixiviado, avaliando a inertização do lodo de ETA na argamassa, a fim de atestar seus benefícios quando comparado aos impactos ocasionados pelos aglomerantes convencionais;
- Verificar a influência de adição de compostos de cálcio nas propriedades destes materiais;
- Pesquisar se o lodo de ETA atua na reação química de geopolimerização como fonte de aluminossilicato, substituindo parcialmente a função do metacaulim, ou se este se trata apenas de um material inerte na mistura (agregado).

Referências

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR MB 3468**. Gesso para construção - determinação das propriedades físicas do pó - método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

_____. **NBR 7215**. Cimento Portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.

_____. **NBR NM 23**. Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001. 5 p.

_____. **NBR NM 65**. Cimento Portland - determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

_____. **NBR NM 248**. Agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

_____. **NBR 10004**. Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

_____. **NBR 13281**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – requisitos. Rio de Janeiro, 2005. 7 p.

_____. **NBR 13279**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005. 9 p.

_____. **NBR 13276**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005. 3 p.

_____. **NBR NM 52**. Agregado miúdo - determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009. 6 p.

_____. **NBR 9779**. Argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012. 3p.

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Leito de drenagem: sistema natural para redução de volume de lodo de estação de tratamento de água. Artigo Técnico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 54-62, 2008.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, p. 55-62, 2001.

ALTIDIS, J. D. et al. Adhesion tests in quasicrystal powders reinforced geopolymer composites. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 186-189, 2012.

ANDREOLI, C. V. et al. Produção, composição e constituição de lodo de estação de tratamento de água (ETA). In: **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, p. 29-48, 2006.

- APRIANTI, E. et al. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – a review. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 176-187, 2015.
- AREDES, F. G. M. et al. Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. **Ceramics International**, v. 41, p. 7302-7311, 2015.
- ASAVAPISIT, S.; RUENGRIT, N. The role of RHA-blended cement in stabilizing metal-containing wastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 782-787, 2005.
- BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 129-164, 2007.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, p. 36-42, 2012.
- BARATA, M.S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim**. 1998. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- BARROS, S. et al. Adhesion of geopolymer bonded joints considering surface treatments. **The Journal of Adhesion**, v. 88, p. 364-375, 2012.
- BARROSO, M. D. B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. 2009. 98 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 997-1008, 2014.
- BEZERRA, I. M. T. et al. Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 101-105, 2013.
- BIDONE, F.; SILVA, A. P.; MARQUES, D. M. Lodos produzidos nas estações de tratamento de água (ETAs): desidratação em leitos de secagem e codisposição em aterros sanitários. In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, p. 215-244, 2001.
- BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais**. 2008. 280f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- BITENCOURT, C. S. et al. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 58, p. 20-28, 2012.

BLISSARI, E. S. et al. **Geopolímeros obtidos a partir de cinzas de carvão mineral**. In: 1º Seminário de Pesquisa, Extensão e Inovação do Instituto Federal de Santa Catarina, 2011, Criciúma. **Anais...** p. 111-112, 2011.

BORGES, P. H. R. et al. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, v. 14, n. 2, p. 153-168, 2014a.

BORGES, P. H. R. et al. Andreasen Particle Packing Method on the Development of Geopolymer Concrete for Civil Engineering. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, n. 4, p. 692-697, 2014b.

BOUZÓN, N. et al. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, v. 115, p. 72-74, 2014.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 8 jan. 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/11445.htm>. Acesso em: 09 jul. 2015.

_____. Lei nº 12.187, de 29 de dezembro de 2009. Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/12187.htm>. Acesso em: 09 jul. 2015.

_____. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/12305.htm>. Acesso em: 09 jul. 2015.

CASTALDELLI, V. N. **Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2013.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Norma técnica L5.406 - Coliformes termotolerantes: determinação em amostras ambientais pela técnica de tubos múltiplos com meio A1 - método de ensaio**. São Paulo, 2007. 16 p.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 205-210, 2003.

CHIANG, K. Y. et al. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 76-82, 2009.

CHINDAPRASIRT, P.; JENJIRAPANYA, S.; RATTANASAK, U. Characterizations of FBC/PCC fly ash geopolymeric composites. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 72-78, 2014.

CILLA, M. S. **Highly porous geopolymers: effect of the processing route on the reached properties**. 2015. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DAS BACIAS DOS RIOS PCJ. **Bacias PCJ**. Disponível em: < <http://agua.org.br/bacias-pcj/>>. Acesso em: 24 jul. 2015.

CORDEIRO, J. S. Processamento de lodos de estações de tratamento de água (ETAs). In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, p. 121-142, 2001.

CORREIA, E. A. et al. Mechanical performance of natural fibers reinforced geopolymer composites. **Materials Science Forum**, v. 758, p. 139-145, 2013.

COSTA, D. L. et al. Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos à base de metacaulim. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 96 -100, 2013.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 429-441, 1989.

_____. Geopolymers inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

_____. Properties of geopolymer cements. **Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**. Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.

_____. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. **Géopolymère '99 Conference Proceedings**. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, p. 9-39, 1999.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DIAS, A. A. **Estudo da degradação de argamassa geopolimérica por ácido acético e sulfúrico**. 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2008.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 269, p. 47-58, 2005.

DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1590-1597, 2007a.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007b.

DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J. S. J. Commercialization of geopolymers for construction – opportunities and obstacles. In: **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. 1° Ed. 454 f. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Cambridge, Reino Unido, 2009. [ISBN 978 1 84569 449 4].

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Rice market monitor. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em 8 jan. 2015.

FERREIRA, D. T. A. et al. Characterization physics, chemistry and mineralogy of waste from kaolin and their potential pozzolanic to alkali activation. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 617-621, 2012.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

FREITAS, S. M. B. A. et al. Reinforcing fast-setting geopolymers with geotextiles. In: 19^o International Congress of Mechanical Engineering 2007, Brasília. **Anais...** 5 p., 2007.

GOMES, K. C. et al. Geopolymeric adhesives for joint steel plates. **Materials Science Forum**, v. 758, p. 133-137, 2013.

GOMES, K. C. et al. Activation alkaline waste kaolin for fabrication of building blocks. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 622-627, 2012.

GUIMARÃES, G. C. **Estudo do adensamento e desidratação dos resíduos gerados na ETA-Brasília**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2007.

HAACK, W. **Condicionamento químico de lodo de estação de tratamento de água com monitoramento através de potencial redox**. 2011. 195f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 108-118, 2013.

HOPPEN, C. et al. Co-disposição de lodo centrifugado de estação de tratamento de água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. **Cerâmica**, v. 51, p. 85-95, 2005.

HOS, J. P.; MCCORMICK, P. G.; BYRNE, L. T. Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2311-2316, 2002.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em 28 nov 2014.

INGUNZA, M. P. D. et al. Uso de resíduos do saneamento na fabricação da cerâmica vermelha. In: **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, p. 283-359, 2006.

ITAMARATY. Ministério das Relações Exteriores - Brasil. **Discurso da Presidenta da República, Dilma Rousseff, por ocasião da Abertura da Septuagésima Assembleia Geral das Nações Unidas**. Disponível em: <http://www.itamaraty.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=11918:discu>

rso-da-presidenta-da-republica-dilma-roussef-por-ocasio-da-abertura-da-septuagesima-assembleia-geral-das-nacoes-unidas-nova-york-28-de-setembro-de-2015&catid=197&lang=pt-BR&Itemid=448> . Acesso em: 14 out. 2015.

KANI, E. N.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 25-33, 2012.

KHALE, D.; CHAUNDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 729-746, 2007.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1261-1277, 2007.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; MEHROTRA, S. P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 607-615, 2010.

KUSBIANTORO, A. et al. The effect of microwave incinerated rice husk ash on the compressive and bond strength of fly ash based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 695-703, 2012.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LIVI, C. N.; REPETTE, W. L. Ligante geopolimérico produzido com cinza volante e hidróxido de sódio. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244-1256, 2011.

LUZ, A.B. et al. Argila - Caulim. In **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2 Ed. 991 f. Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e da Tecnologia, Rio de Janeiro, 2008.

MAJIDI, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. **Materials Technology**, v. 24, n. 2, p. 79-87, 2009.

MANCILHA, D. B. M. **Síntese e caracterização de materiais geopoliméricos**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

MARTÍNEZ, E. D. R. **Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante**. 2009. 77 f. Trabajo de Investigación, Universidade Politécnica de Valência, Espanha, 2009.

MARTINS, A. R. Efeito da cura térmica e de cimentos com escória granulada de alto-forno na durabilidade do concreto de cobrimento. 2001. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MASCOLO, R. et al. Estudo da influência de diferentes teores de Na_2O em argamassas à base de escória de aciaria elétrica álcali-ativada. In: 51º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC, 2009, Curitiba. **Anais...** IBRACON, 11 p., 2009.

MAURI, J. et al. Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1039-1046, 2009.

MAZZA, S. C. **Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento Portland**. 2010. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MELLADO, A. et al. Carbon footprint of geopolymetric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Adv**, v. 4, p. 23846-23852, 2014.

MELO, L. G. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011. 184f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

METHA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 3ª ed. Ed. Pini. São Paulo, 2008.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 – 2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Relatório técnico 39 – Perfil do Caulim. 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf>. Acesso em 15 out. 2014.

MUÑIZ-VILLARREAL, M. S. et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. **Materials Letters**, v. 65, p. 995-998, 2011.

MURTA, F. L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2008.

NAGEM, N. F. **Geopolímero a partir de resíduos oriundos da indústria de alumínio para reutilização e coprocessamento**. 2013. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

NASCIMENTO, R. M. **Estudo da ativação do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método de calcinação flash em cimento Portland**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 7395-7401, 2011.

NOBRE, T. R. S. et al. Microstructural analysis of and thermal analysis geopolymer with flue dust. In: 13º International Congress on the Chemistry of Cement, 2011, Madrid. **Anais...** 7 p., 2011.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 301, p. 246-254, 2007.

PAVÍA, S.; TREACY, E. **A comparative study of the durability and behaviour of fat lime and feebly-hydraulic lime mortars**. *Materials and Structures*, v. 39, p. 391-398, 2006.

PAYÁ, J. et al. A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement. **Materials Letters**, v. 74, p. 223-225, 2012.

PELISSER, F. et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, 2013.

PEREIRA, D. S. T. et al. Análise microestrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa. In: Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in Ecological and Sustainable Construction – IACNOCMAT, 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** p. 488-498, 2005.

PEREIRA, T. A. R. **Optimização das características de humedecimento e secagem de argamassas**. 2008. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.

PEREIRA, V. M. **Permeabilidade ao ar do concreto**. 2011. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PEREIRA, A. M. **Análise da viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como aglomerante para a produção de matrizes cimentantes**. 2014. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014.

PEREIRA, C. E. et al. Experimental planning of mixtures to obtain geopolymer. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 79-84, 2014.

PILECCO NOBRE. **Inovação tecnológica Silcca Nobre: sílica da casca de arroz**. Disponível em: <<http://www.pileconobre.com.br/sustentabilidade/silica-e-energia-renovavel>>. Acesso em 22 mar. 2015.

PORRAS, A. C.; ISAAC, R. L.; MORITA, D. Incorporação do lodo das estações de tratamento de água e agregado reciclado de resíduo da construção civil em elementos de alvenaria - tijolos estabilizados com cimento. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v. 18, n. 2, p. 5-28, 2008.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 320 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

POUHET, R.; CYR, M. Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar. **Materials and Structures**, v. 48, p. 571-583, 2015.

PROVIS, J. L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. 1° Ed. 454 f. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Cambridge, Reino Unido, 2009. [ISBN 978 1 84569 449 4].

_____. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and Structures**, v. 47, p. 11-25, 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Introduction to geopolymers. In: **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. 1° Ed. 454 f. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Cambridge, Reino Unido, 2009. [ISBN 978 1 84569 449 4].

PROVIS, J. L.; YONG, S. L., DUXSON, P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers. In: **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. 1° Ed. 454 f. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Cambridge, Reino Unido, 2009. [ISBN 978 1 84569 449 4].

REGO, S. R. et al. Application of geopolymeric adhesives in ceramic systems subjected to cyclic temperature environments. **The Journal of Adhesion**, v. 90, n. 1, p. 120-133, 2014.

REIG, L. et al. Alkaline activation of ceramic waste materials. **Waste Biomass Valor**, v. 4, p. 729-736, 2013.

RIOS, A. C. S.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Alkali activated cement and concrete. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 2, n. 1, p. 25-28, 2014.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1176-1183, 2010.

SABIR, B. B.; WILD, S. BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 441-454, 2001.

SANASA – SOCIEDADE DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA E SANEAMENTO S/A. **Processo de Produção**. Disponível em: <http://www.sanasa.com.br/noticias/not_con3.asp?par_nrod=567&flag=TA>. Acesso em: 24 jul. 2015.

SÁNCHEZ, M. G. P. **Estudo da viabilidade do uso de materiais de baixo valor econômico do quadrilátero ferrífero na fabricação de materiais cerâmicos**. 2015. 97 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SANTA, R. A. A. B. et al. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302-307, 2013.

SANTA, R. A. A. B. et al. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas por ativação alcalina. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2014.

Anais... 7 p., [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

SEVERO, C. G. S. et al. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 106-109, 2013a.

SEVERO, C. G. S. et al. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 55-67, 2013b.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. Alkaline Activators. In: **Alkali-activated cements and concretes**. 1º Ed. 377 f. Taylor & Francis, Abingdon, Oxon, Reino Unido, 2006. [ISBN13: 978-0-415-70004-7].

SILVA, A. M. Influência da concentração de hidróxido de sódio na síntese de geopolímero usando a escória como precursor. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2014. **Anais...** 8 p., [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

SILVA, A. N. et al. Effect of addition of quasicrystals in the formation of geopolymer matrix composites. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1479-1484, 2012.

SILVA, E. J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009.

SILVA, E. J.; AKASAKI, J. L.; DASNOY, J. R. Influência das variáveis envolvidas no plantio de arroz nas características da cinza de casca de arroz. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 67-82, 2009.

SILVA, K. C. G. **Potencial de ativação alcalina de materiais residuais aluminosilicosos no desenvolvimento de matrizes cimentícias**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SILVA, P.; SAGOE-CRENSHAW, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: role of Al_2O_3 and SiO_2 . **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 512-518, 2007.

SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

ŠKVÁRA, F. et al. Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence. **Ceramics – Silikáty**, v. 53, n. 4, p. 276-282, 2009.

SOMNA, K. et al. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. **Fuel**, v. 90, p. 2118-2124, 2011.

SOUSA, S. M. T. et al. Mechanical properties and durability of geopolymer stabilized earth blocks. In: 11º International Conference on the Study and Conservation of Earthen Heritage, 2012, Lima. **Anais...** 10 p., 2012.

- SOUSA, S. M. T. **Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e microestruturais de compósitos argilosos prensados**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- SOUZA, J. D. R. B. **Adesivos alcalinamente ativados: ativação com silicato de potássio e silicato de sódio**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- SOUZA, F. R. **Estudo da eco-eficiência de argamassas e concretos reciclados com resíduos de estações de tratamento de água e de construções e demolições**. 2006. 91 f. Dissertação (Título de Livre Docente em Construção Civil) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1993-1998, 2005.
- STANDARD METHODS. Método 9223 B - teste para coliformes utilizando o substrato enzimático cromogênico e fluorogênico ONPG/MUG. In: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22° Ed. 1496 f. American Water Works Assn. 2012. [ISBN 978-0875530130]
- _____. Método 2540 C – sólidos dissolvidos totais secos em 180 °C. In: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22° Ed. 1496 f. American Water Works Assn. 2012. [ISBN 978-0875530130]
- _____. Método 2540 D – sólidos suspensos totais secos em 103-105 °C. In: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22° Ed. 1496 f. American Water Works Assn. 2012. [ISBN 978-0875530130]
- SUKMAK, P. et al. Factors influencing strength development in clay-fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1125-1136, 2013.
- SUKSIRIPATTANAPONG, C. et al. Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 20-30, 2015.
- TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)**. 2012. 431 f. Tese (Doutorado) – Universidade Politécnica de Valência, Espanha, 2012.
- TASHIMA, M. M. et al. New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). **Materials Letters**, v. 80, p. 50-52, 2012.
- TEIXEIRA, S. R. et al. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 561-565, 2011.
- TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 82-88, 2009a.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 5276-5280, 2009b.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125-130, 2013.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 63-73, 2002.

VAN JAARSVELD J. G. S.; VAN DEVENTER J. S. J. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals-part I: theory and applications. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 659-669. 1996.

VARGAS, A. S. **Cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais**. 2006. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VARGAS, A. S. et al. Análises morfológicas e termogravimétricas de cimentos geopoliméricos com pó de aciaria. In: 52º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC, 2010, Fortaleza. **Anais... IBRACON**, 12 p., 2010.

VARGAS, A. S. et al. Avaliação mecânica e difração de raios-X de argamassas álcali-ativadas contendo areia de fundição. In: 54º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC, 2012, Maceió. **Anais... IBRACON**, 10 p., 2012.

VARGAS, A. S. et al. Strength development of alkali-activated fly ash produced with combined NaOH and Ca(OH)₂ activators. **Cement & Concrete Composites**, v. 53, p. 341-349, 2014.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

WAIJAREAN, N.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 486-491, 2014a.

WAIJAREAN, N. et al. The effect of the Si/Al ratio on the properties of water treatment residue (WTR)-based geopolymers. **Key Engineering Materials**, v. 608, p. 289-294, 2014b.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 268, p. 1-6, 2005.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.

_____. Geopolymerisation of multiple minerals. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 1131-1139, 2002.

XU, H. **Geopolymerisation of aluminosilicate minerals**. 2002. 270 f. Tese (Doutorado de Filosofia em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Melbourne, 2002.

YIP, C. K; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1688-1697, 2005.

YIP, C. K. et al. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 554-564, 2008.

ZHANG, Z. et al. Geopolymer foam concrete: an emerging material for sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 113-127, 2014.

Apêndices

A - Granulometria da areia

Tabela A.1 – Dados do ensaio de granulometria da areia.

Peneira (mm)	Massa retida (g)	Porcentagem retida	Porcentagem acumulada	Referência
# 4,8	0	0	0	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
# 2,4	20,6	3	3	
# 1,2	108,5	15	18	
# 0,6	155,6	22	40	
# 0,3	199,56	28	68	
# 0,1	177,1	25	93	
Fundo	51,6	7	100	

B - Experimentos iniciais desenvolvidos

Tabela B.1 – Quantidades utilizadas de cada material (em gramas) na mistura.

	NaOH	H₂O	Sílica Ativa	Meta-caulim	Resíduo Cerâmico	Resíduo Porcelana	Areia	Lodo ETA	Hidróxido Alumínio
1	84,77	267	200	-	400	-	128	-	-
2	84,77	267	130	-	200	-	128	92	-
3	84,77	267	130	-	200	-	128	100	40
4	84,77	267	130	200	200	-	128	-	-
5	84,77	267	130	200	-	200	128	-	-
6	84,77	267	130	150	200	-	128	150	-

Tabela B.2 – Considerações e resultados das misturas preparadas.

	Observações	Resistência à compressão (MPa)	Idade (dias)
1	Não endureceu.	-	-
2	Não endureceu.	-	-
3	Assumindo que a falta de alumínio poderia ser a razão pela não solidificação adicionou-se mais alumínio por meio do hidróxido de alumínio. Não se observou o desenvolvimento de resistência mecânica.	-	-
4	Massa de difícil trabalhabilidade. Testes de resistência foram feitos após 3 e 10 dias.	1,77 3,20	3 10
5	Mesmo experimento do anterior, porém em vez de resíduo cerâmico foi adicionado resíduo de porcelana. Massa de melhor trabalhabilidade, porém bastante grudenta. Testes de resistência foram feitos após 7 dias.	2,72	7
6	Massa bem seca e de difícil trabalhabilidade Testes de resistência foram feitos após 6 dias.	4,59	6

Tabela B.3 – Diversas misturas testadas inicialmente com diferentes materiais (em gramas) (vide legenda na Tabela B.4).

M	NaOH	SS	RC	SO	HA	CP	CH	H₂O	MC	RB BRUTO	RB DEST	AD	LODO ETA	GESSO REC.
1	25	8	26,6	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	25	8	40,0	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	25	8	26,6	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	25	8	46,6	12	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	25	8	26,6	12	-	-	-	-	19	-	-	-	-	-
6	25	8	26,6	25	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
7	25	8	26,6	25	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
8	25	8	26,6	25	-	5	5	-	-	-	-	-	-	-
9*	15	6	35	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10*	15	6	40	12	20	-	-	30	-	-	-	-	-	-
11*	15	6	35	-	10	-	20	20	-	-	-	-	-	-
12*	15	6	35	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-
13*	25	7	50	25	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-
14*	6	25	50	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
15	6	25	50	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
16	6	25	50	-	-	-	20	-	-	5	-	-	-	-
17	6	25	50	-	-	-	20	-	-	-	5	-	-	-
18	6	25	50	-	-	-	20	-	-	-	-	5	-	-
19	6	25	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
20	6	25	60	-	-	-	10	-	-	2,5	-	-	-	-
21	3	15	60	-	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-
22	3	15	60	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	5
23	3	15	50	-	-	-	5	-	-	15	-	-	5	-
24	3	20	60	-	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-
25	3	25	60	-	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-
26	3	15	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* SS produzido com cinza de casca de arroz. Nos demais, o SS foi preparado com de sílica ativa

Tabela B.4 – Significado das siglas presentes na Tabela B.3.

LEGENDA	
M	Mistura (Identificação)
NaOH	Hidróxido de Sódio
SS	Silicato de Sódio
RC	Resíduo Cerâmico
SO	Solo
HÁ	Hidróxido de Alumínio
CP	Cimento Portland
CH	Cal Hidratada
MC	Metacaulim
RB	Resíduo da Produção de Biodiesel
DEST	Destilado
AD	Aditivo
REC.	Reciclado

Figura B.1 – Aspecto visual de alguns exemplares dos materiais produzidos.



Fonte: Autor.

C - Tratamento estatístico

Tabela C.1 – Dados referentes à dissolução da sílica presente na CCA em função do tempo de permanência em aquecimento e agitação.

Tempo (min)	Nº Amostras	Média	Variância	Desvio Padrão	Valor Máx.	Valor Mín.
30	2	49,58	0,10	0,31	49,80	49,35
60	3	54,66	0,88	0,94	55,59	53,71
90	3	56,10	0,43	0,65	56,65	55,37
120	3	63,94	14,41	3,79	68,17	60,82
150	3	75,14	14,46	3,80	79,52	72,72

Tabela C.2 – Dados referentes ao ensaio de resistência à tração na flexão com diferentes tempos de dissolução e diferentes idades de ruptura, mostrados na Figura 5.2 do trabalho.

	Idade (dias)	Nº Amostras	Média	DRM (%)	Variância	Desvio Padrão	Valor Máx.	Valor Mín.
30 min	1	3	7,55	6,75	0,20	0,45	7,89	7,04
	7	3	8,78	8,20	0,46	0,68	9,40	8,06
	28	3	10,41	4,89	0,25	0,50	10,91	9,90
120 min	1	3	4,31	10,44	0,17	0,42	4,70	3,86
	7	3	9,79	9,70	0,74	0,86	10,74	9,06
	28	2	9,23	7,25	0,90	0,95	9,90	8,56
150 min	1	3	2,35	14,46	0,08	0,29	2,52	2,01
	7	3	9,90	13,63	1,60	1,27	11,25	8,73
	28	3	9,62	5,82	0,23	0,48	9,90	9,06

DRM = Desvio Relativo Máximo.

Tabela C.3 – Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela C.2.

F	Valor-P	F crítico
47,41737	0,000000000	2,547955

Conclusão da análise: $F > F$ crítico; valor $P < 0,05$. Portanto, houve diferença significativa entre os tratamentos, rejeitando-se a hipótese que as médias fossem

estatisticamente iguais e se aplicou o teste de Scott-Knott para verificar quais foram os tratamentos diferentes entre si.

Tabela C.4 – Teste de Scott-Knott - Evolução da resistência à tração na flexão no tempo.

Tempo (min)	Idade (dias)		
	1	7	28
30	7,55 a	8,78 b	10,41 c
120	4,31 a	9,79 b	9,23 b
150	2,35 a	9,90 b	9,62 b

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre a evolução da resistência à tração na flexão no tempo:

- Argamassas com solução permanecendo **30 min** no sistema de dissolução:

Houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão em função da idade.

- Argamassas com solução permanecendo **120 min** no sistema de dissolução:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 7 e 28 dias.

- Argamassas com solução permanecendo **150 min** no sistema de dissolução:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 7 e 28 dias.

Tabela C.5 – Teste de Scott-Knott - Valores de resistência à tração na flexão entre os grupos.

Idade (dias)	Tempo (min)		
	30	120	150
1	7,55 a	4,31 b	2,35 c
7	8,78 a	9,79 a	9,90 a
28	10,41 a	9,23 a	9,62 a

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre os valores de resistência à tração na flexão entre os grupos:

- Valores com **1 dia** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **7 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos analisados.

- Valores com **28 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos analisados.

Tabela C.6 – Dados referentes ao ensaio de resistência à compressão com diferentes tempos de dissolução e diferentes idades de ruptura, mostrados na Figura 5.3 do trabalho.

	Idade (dias)	Nº Amostras	Média	DRM (%)	Variância	Desvio Padrão	Valor Máx.	Valor Mín.
30 min	1	4	20,69	18,51	9,01	3,00	23,76	16,86
	7	4	21,27	16,40	5,55	2,36	22,84	17,78
	28	4	26,13	12,01	5,58	2,36	28,66	22,99
120 min	1	5	14,87	8,20	1,06	1,03	16,09	13,80
	7	4	29,89	15,38	9,79	3,13	32,19	25,29
	28	4	29,51	11,69	8,03	2,83	32,19	26,06
150 min	1	6	10,46	19,40	2,12	1,46	12,45	8,43
	7	4	31,81	6,03	2,54	1,60	33,72	29,89
	28	4	32,38	12,41	9,93	3,15	35,25	28,36

DRM = Desvio Relativo Máximo.

Tabela C.7 – Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela C.6.

F	Valor-P	F crítico
53,4233	0,000000000	2,266163

Conclusão da análise: $F > F$ crítico; valor $P < 0,05$. Portanto, houve diferença significativa entre os tratamentos, rejeitando-se a hipótese que as médias fossem estatisticamente iguais e se aplicou o teste de Scott-Knott para verificar quais foram os tratamentos diferentes entre si.

Tabela C.8 – Teste de Scott-Knott - Evolução da resistência à compressão no tempo.

Tempo (min)	Dias		
	1	7	28
30	20,69 a	21,27 a	26,13 b
120	14,87 a	29,89 b	29,51 b
150	10,46 a	31,81 b	32,38 b

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre a evolução da resistência à compressão no tempo:

- Argamassas com solução permanecendo **30 min** no sistema de dissolução:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 1 e 7 dias.

- Argamassas com solução permanecendo **120 min** no sistema de dissolução:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 7 e 28 dias.

- Argamassas com solução permanecendo **150 min** no sistema de dissolução:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 7 e 28 dias.

Tabela C.9 – Teste de Scott-Knott - Valores de resistência à compressão entre os grupos.

Idade (dias)	Tempo (min)		
	30	120	150
1	20,69 a	14,87 b	10,46 c
7	21,27 a	29,89 b	31,81 b
28	26,13 a	29,51 b	32,38 b

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre os valores de resistência à compressão entre os grupos:

- Valores com **1 dia** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **7 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos 120 min e 150 min.

- Valores com **28 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos 120 min e 150 min.

Tabela C.10 – Dados referentes ao ensaio de resistência à tração na flexão com diferentes misturas experimentais e diferentes idades de ruptura, mostrados na Figura 5.6 do trabalho.

	Idade (dias)	Nº Amostras	Média	DRM (%)	Variância	Desvio Padrão	Valor Máx.	Valor Mín.
R	1	3	4,59	2,39	0,009	0,09	4,70	4,53
	7	3	7,33	5,32	0,12	0,34	7,72	7,05
	28	3	8,50	11,17	0,85	0,92	9,40	7,55
	90	3	8,78	7,06	0,29	0,53	9,40	8,39
L15	1	3	3,41	8,21	0,06	0,25	3,69	3,19
	7	3	6,21	5,47	0,08	0,29	6,38	5,87
	28	3	8,11	8,87	0,40	0,63	8,56	7,39
	90	2	7,89	0	0	0	7,89	7,89
L30	1	3	2,52	20,23	0,19	0,44	2,85	2,01
	7	3	4,59	2,39	0,009	0,09	4,70	4,53
	28	2	4,70	7,23	0,22	0,47	5,04	4,36
	90	2	6,46	1,39	0,01	0,11	6,55	6,38
L60	1	2	1,26	19,84	0,12	0,35	1,51	1,01
	7	2	1,01	0	0	0	1,01	1,01
	28	3	3,19	0	0	0	3,19	3,19
	90	3	3,92	2,80	0,009	0,09	4,03	3,86

DRM = Desvio Relativo Máximo.

Tabela C.11 – Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela C.3.

F	valor-P	F crítico
100,1229	0,000000000	2,055755

Conclusão da análise: $F > F$ crítico; valor $P < 0,05$. Portanto, houve diferença significativa entre os tratamentos, rejeitando-se a hipótese que as médias fossem estatisticamente iguais e se aplicou o teste de Scott-Knott para verificar quais foram os tratamentos diferentes entre si.

Tabela C.12 – Teste de Scott-Knott - Evolução da resistência à tração na flexão no tempo.

Traço	Idade (dias)			
	1	7	28	90
R	4,59 a	7,33 b	8,50 c	8,78 c
L15	3,41 a	6,21 b	8,11 c	7,89 c
L30	2,52 a	4,59 b	4,70 b	6,46 c
L60	1,26 a	1,01 a	3,19 b	3,92 b

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre a evolução da resistência à tração na flexão no tempo:

- Argamassas de traço **R**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 28 e 90 dias.

- Argamassas de traço **L15**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 28 e 90 dias.

- Argamassas de traço **L30**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 7 e 28 dias.

- Argamassas de traço **L60**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à tração na flexão para as idades de 1 e 7 dias, e também para as de 28 e 90 dias.

Tabela C.13 – Teste de Scott-Knott - Valores de resistência à tração na flexão entre os grupos.

Idade (dias)	Traço			
	R	L15	L30	L60
1	4,59 a	3,41 b	2,52 c	1,26 d
7	7,33 a	6,21 b	4,59 c	1,01 d
28	8,50 a	8,11 a	4,70 b	3,19 c
90	8,78 a	7,89 b	6,46 c	3,92 d

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre os valores de resistência à tração na flexão entre os grupos:

- Valores com **1 dia** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **7 dias** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **28 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos R e L15.

- Valores com **90 dias** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

Tabela C.14 – Dados referentes ao ensaio de resistência à compressão com diferentes misturas experimentais e diferentes idades de ruptura, mostrados na Figura 5.7 do trabalho.

	Idade (dias)	Nº Amostras	Média	DRM (%)	Variância	Desvio Padrão	Valor Máx.	Valor Mín.
R	1	5	20,60	12,96	5,86	2,42	22,99	17,93
	7	4	21,84	5,26	0,98	0,99	22,99	20,69
	28	4	29,24	4,85	1,54	1,24	30,66	28,05
	90	4	39,47	6,78	4,89	2,21	42,15	36,79
L15	1	5	16,92	9,39	2,19	1,48	18,39	15,33
	7	4	20,31	9,45	1,76	1,33	22,23	19,16
	28	5	24,98	4,88	0,76	0,87	26,06	23,76
	90	5	36,79	5,00	2,90	1,70	38,63	35,25
L30	1	6	10,47	12,12	0,86	0,93	11,50	9,20
	7	4	10,58	11,62	0,80	0,89	11,50	9,35
	28	4	22,42	5,97	1,32	1,15	23,76	21,46
	90	5	29,83	9,45	3,06	1,75	32,65	28,05
L60	1	5	4,54	5,50	0,03	0,17	4,75	4,29
	7	5	5,33	5,06	0,03	0,17	5,52	5,06
	28	4	9,12	7,56	0,25	0,51	9,66	8,43
	90	5	15,22	3,15	0,10	0,32	15,70	14,87

DRM = Desvio Relativo Máximo.

Tabela C.15 – Análise de variância (ANOVA) dos dados que originaram as médias da Tabela C.14.

F	Valor-P	F crítico
301,6909	0,000000000	1,842438

Conclusão da análise: $F > F$ crítico; valor $P < 0,05$. Portanto, houve diferença significativa entre os tratamentos, rejeitando-se a hipótese que as médias fossem estatisticamente iguais e se aplicou o teste de Scott-Knott para verificar quais foram os tratamentos diferentes entre si.

Tabela C.16 – Teste de Scott-Knott - Evolução da resistência à compressão no tempo.

Traço	Idade (dias)			
	1	7	28	90
R	20,60 a	21,84 a	29,24 b	39,47 c
L15	16,92 a	20,31 b	24,98 c	36,79 d
L30	10,47 a	10,58 a	22,42 b	29,83 c
L60	4,54 a	5,33 a	9,12 b	15,22 c

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre a evolução da resistência à compressão no tempo:

- Argamassas de traço **R**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 1 e 7 dias.

- Argamassas de traço **L15**:

Houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão em função da idade.

- Argamassas de traço **L30**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 1 e 7 dias.

- Argamassas de traço **L60**:

Não houve diferença significativa nos valores de resistência à compressão para as idades de 1 e 7 dias.

Tabela C.17 – Teste de Scott-Knott - Valores de resistência à compressão entre os grupos.

Idade (dias)	Traço			
	R	L15	L30	L60
1	20,60 a	16,92 b	10,47 c	4,54 d
7	21,84 a	20,31 a	10,58 b	5,33 c
28	29,24 a	24,98 b	22,42 c	9,12 d
90	39,47 a	36,79 b	29,83 c	15,22 d

Letras iguais entre linhas não diferem entre si com 95% de nível de significância pelo teste de comparação entre médias de Scott-Knott.

Conclusões do tratamento estatístico sobre os valores de resistência à compressão entre os grupos:

- Valores com **1 dia** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **7 dias** de idade:

Não houve diferenças significativas entre os grupos R e L15.

- Valores com **28 dias** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.

- Valores com **90 dias** de idade:

Houve diferença significativa entre os grupos analisados.